

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-233288

(43)Date of publication of application : 02.09.1998

(51)Int.Cl.

H05B 33/22
B32B 7/02
H05B 33/28
// C09K 11/06

(21)Application number : 09-364539

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 18.12.1997

(72)Inventor : ARAI MICHIO

ONIZUKA OSAMU
NAKATANI KENJI

(30)Priority

Priority number : 08354937 Priority date : 20.12.1996 Priority country : JP

(54) ORGANIC EL ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain improvement in adhesion, heat resistance, and longevity, and prevent abnormal emission of light due to charging phenomenon of an electric charge after driving by forming a layer with a specific thickness containing quinolinolato metallic complex at a particular rate between a hole injection electrode and a hole injection transporting compound-contained layer.

SOLUTION: A layer of 15nm or lower which includes 50weight% or more quinolinolato metallic complex is put between a transparent electrode, especially, tin and/or zinc doped indium oxide, and a layer composing hole injection transporting compound of tetraarylendiamine derivative which is formed on it. It is thus possible to improve adhesion, and by discharging an electron or a hole which is accumulated in an organic layer or the like from hole injection electrode side without negative voltage being applied by a special circuit to prevent abnormal emission of light. It is preferable that the thickness of the metallic complex of electron injection transporting compound is formed to be 15nm or lower so as not to block hole injection, and to be 5nm or lower, especially, for suppressing abnormal emission of light.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Between a hole impregnation electrode and the layer containing a hole impregnation transportability compound, it is a quinolinolato metal complex with a thickness of 15nm or less 50wt(s)% Organic EL device which has the layer contained above.

[Claim 2] It is said quinolinolato metal complex 50wt(s)% The layer contained above is the organic EL device of claim 1 which is 5nm or less of thickness.

[Claim 3] Said hole impregnation electrode is the organic EL device of claims 1 or 2 which are transparent electrodes.

[Claim 4] Said transparent electrode is the organic EL device of claim 3 which are tin and/or a zinc dope indium oxide electrode.

[Claim 5] Said hole impregnation transportability compound is one organic EL device of claims

1-4 which are tetra-arylene diamine derivatives.

[Claim 6] The layer containing said hole impregnation transportability compound is a layer which has hole impregnation nature and/or hole transportability, and is said quinolinolato metal complex of this layer 50wt(s)% Either organic EL device of the layer contained above and claims 1-5 which have a luminous layer in an opposite hand.

[Claim 7] Said luminous layer is the organic EL device of claim 6 containing a quinolinolato metal complex.

[Claim 8] The layer containing said hole impregnation transportability compound is a mixing layer which contains an electron injection transportability compound further, and is said quinolinolato metal complex of this layer 50wt(s)% One organic EL device of claims 1-5 which have the layer of the layer contained above, the electron injection which contains an electron injection transportability compound in an opposite hand, and/or electronic transportability.

[Claim 9] Said electron injection transportability compound is the organic EL device of claim 8 which is a quinolinolato metal complex.

[Claim 10] Said quinolinolato metal complex is one organic EL device of claims 1-9 which are tris (8-quinolinolato) aluminum.

[Claim 11] One organic EL device of claims 1-10 which have the layer which has hole impregnation nature and/or hole transportability between a luminous layer and a hole impregnation electrode at least, and the layer which has electronic neutrality and/or transportability between a luminous layer and an electronic notes telegram pole.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the component which impresses electric field to

the thin film which consists of an organic compound in detail about an organic electroluminescence (electroluminescence) component, and emits light.

[0002]

[Description of the Prior Art] An organic EL device is a component which emits light using bleedoff (fluorescence and phosphorescence) of the light at the time of having the configuration whose thin film containing a fluorescence organic compound was pinched with the electronic notes telegram pole and the hole impregnation electrode, making an exciton (exciton) generate by making an electron and a hole pour in and recombine with said thin film, and this exciton deactivating.

[0003] The description of an organic EL device is that field luminescence of several 100 to several 10000 cd/m² and very high brightness is possible on the electrical potential difference before and behind 10V, and luminescence from blue to red is possible by choosing the class of fluorescent material.

[0004] By the way, the thing of a configuration of having used the tin dope indium oxide (ITO) transparent electrode for the hole impregnation electrode, and having used the tetra-arylene diamine derivative for the hole impregnation transportability compound of business, such as a hole impregnation transporting bed, as an organic EL device, is known (JP,63-295695,A etc.).

[0005] however, an ITO transparent electrode top -- direct, for example, N and N, N', and N' - tetrakis (-m-biphenyl) -1 and 1' - the - biphenyl -4 and 4' -- when the layer of a tetra-arylene diamine derivative like - diamine is formed, there is a problem that a luminescence life is not enough, by crystallization of a tetra-arylene diamine derivative, or exfoliation of a layer.

[0006] being such -- a problem -- coping with it -- a sake -- ITO -- a transparent electrode -- tetra--- arylene -- diamine -- a derivative -- containing -- a layer -- between -- a hole -- impregnation -- transportability -- a compound -- it is also -- four -- four -- ' -- four -- " -- tris (-N-(3-methylphenyl)-N-phenylamino) -- a triphenylamine (MTDATA) -- containing -- a layer -- preparing -- a hole -- impregnation -- effectiveness -- obtaining -- while -- both -- a layer -- adhesion -- improving -- things -- carrying out -- having -- **** (JP,4-308688,A etc.) .

[0007] However, glass transition temperature is about 80 degrees C, and 4, 4', and a 4"-tris (-N-(3-methylphenyl)-N-phenylamino) triphenylamine have inadequate thermal resistance. Since an organic EL device is what is not practically used for the bottom of high field strength, and does not escape generation of heat, the problem that it is serious, and originate in this and a luminescence life is not enough produces 4, 4', and the heat-resistant badness of a 4"-tris (-N-(3-methylphenyl)-N-phenylamino) triphenylamine.

[0008] Moreover, an organic EL device shows the structure top diode characteristics. For this reason, after stopping impressing driver voltage, an electron and a hole may remain in the organic layer middle class also considering a hole impregnation electrode side etc. as touch-down potential. For example, in the display which carries out matrix actuation, when the

condition that the charge up was carried out in this way arises, during display actuation, in spite of not being the pixel to drive, light may be emitted, and it may appear as an abnormality luminous phenomenon.

[0009] In order to prevent such an abnormality luminous phenomenon, the attempt which impresses a negative electrical potential difference to the hole impregnation electrode side of an organic EL device after stopping impressing driver voltage, and draws out the charged electron and a hole is also made.

[0010] However, it is complicated to do such an activity, whenever it carries out an actuation halt of the organic EL device, the circuit for impressing a negative electrical potential difference will be needed, and the circuitry as the whole actuation circuit and control will become very complicated.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention is offering the organic EL device which can improve adhesion, and can improve thermal resistance and can attain reinforcement in the organic EL device using a hole impregnation electrode especially tin and/or a zinc dope indium oxide transparent electrode, and the layer that has a hole impregnation transportability compound, especially a tetra-arylene diamine derivative.

[0012] Moreover, it is preventing the charge phenomenon of the charge after actuation (electron), and offering the organic EL device which can prevent abnormality luminescence.

[0013]

[Means for Solving the Problem] The following object is attained by following this invention.

(1) Between a hole impregnation electrode and the layer containing a hole impregnation transportability compound, it is a quinolinolato metal complex with a thickness of 15nm or less 50wt(s)% Organic EL device which has the layer contained above.

(2) It is said quinolinolato metal complex 50wt(s)% The layer contained above is the organic EL device of the above (1) which is 5nm or less of thickness.

(3) Said hole impregnation electrode is the above (1) or the organic EL device of (2) which is a transparent electrode.

(4) Said transparent electrode is the organic EL device of the above (3) which is tin and/or a zinc dope indium oxide electrode.

(5) Said hole impregnation transportability compound is one organic EL device of above-mentioned (1) - (4) which is a tetra-arylene diamine derivative.

(6) The layer containing said hole impregnation transportability compound is a layer which has hole impregnation nature and/or hole transportability, and is said quinolinolato metal complex of this layer 50wt(s)% One organic EL device of above-mentioned (1) - (5) which has a luminous layer in the layer contained above and an opposite hand.

(7) Said luminous layer is the organic EL device of the above (6) containing a quinolinolato

metal complex.

(8) the mixing layer in which the layer containing said hole impregnation transportability compound contains an electron injection transportability compound further -- it is -- said quinolinolato metal complex of this layer -- more than 50wt% -- one organic EL device of above-mentioned (1) - (5) which has the layer of the layer to contain, the electron injection which contains an electron injection transportability compound in an opposite hand, and/or electronic transportability.

(9) Said electron injection transportability compound is the organic EL device of the above (8) which is a quinolinolato metal complex.

(10) Said quinolinolato metal complex is one organic EL device of above-mentioned (1) - (9) which is tris (8-quinolinolato) aluminum.

(11) One organic EL device of above-mentioned (1) - (10) which has the layer which has hole impregnation nature and/or hole transportability between a luminous layer and a hole impregnation electrode at least, and the layer which has electronic neutrality and/or transportability between a luminous layer and an electronic notes telegram pole.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained to a detail. When preparing the layer which contains a desirable hole impregnation transportability compound like a tetra-arylene diamine derivative in this invention on a desirable hole impregnation electrode like tin and/or a zinc dope indium oxide (ITO, IZO) transparent electrode, it is a quinolinolato metal complex with a thickness of 15nm or less among these 50wt(s)% The layer contained above is made to intervene. For this reason, the adhesion of the layer and hole impregnation electrode containing a hole impregnation transportability compound improves, and since thermal resistance improves, a luminescence life becomes long. Moreover, the electron and hole which were accumulated in the organic layer etc. can be emitted from a hole impregnation electrode side, and abnormality luminescence can be prevented. Since a quinolinolato metal complex is an electron injection transportability compound when the thickness of this layer surpasses 15nm, thickness of the layer containing a quinolinolato metal complex is made below into 15nm (150A) because impregnation of a hole will be checked and the luminescence function of an organic EL device will be checked. Moreover, it is the content of a quinolinolato metal complex 50wt(s)% It is 50wt% which is considered as the above. It is because thermal resistance is not enough obtained in the following.

[0015] Thus, this invention is a quinolinolato metal complex 50wt(s)% The quinolinolato metal complex excellent in thermal resistance can be used for an adhesion improvement by making it a current flow according to the tunnel effect, and carrying out the inside of the layer containing a quinolinolato metal complex like this by making it contain above and setting

thickness of a layer to 15nm or less.

[0016] Moreover, it is a quinolinolato metal complex 50wt(s)% Abnormality luminescence can be prevented by preparing the layer contained above on a hole impregnation electrode. This is considered to be because for the electron and hole which were accumulated into the organic layer to be discharged from a hole impregnation electrode side. That is, the electron and hole which were charged without impressing a negative electrical potential difference by the special circuit by preparing the layer which has a hole impregnation transportability compound, and the layer which contains an electron injection transportability compound between hole impregnation electrodes can be discharged promptly.

[0017] Since it is such, as for the thickness of the layer containing a quinolinolato metal complex, it is preferably desirable that it is 1-12nm 15nm or less. moreover, the content of a quinolinolato metal complex -- 50wt(s)% the above -- usually -- 50 - 100wt% it is . For the thickness of the layer at the time of making only a quinolinolato metal complex contain in this, when it is desirable that they are 10nm or less and further 3-7nm and it uses together with other compounds, especially the content of a quinolinolato metal complex is 50 - 90wt%. When it is extent, it is desirable that it is 5-12nm.

[0018] Moreover, when using especially the layer containing a quinolinolato metal complex for control of an abnormality luminous phenomenon, as for the thickness, it is more preferably desirable to be referred to as 2-4nm 5nm or less. It is enough if it has thickness about 5nm or less for bleedoff of the charged electron and a hole. moreover, hole impregnation / transport function can be made still better by boiling thickness to this extent and stopping it. the content of the quinolinolato metal complex in this case -- desirable -- 70 - 100wt% -- more -- desirable - - 70 - 80wt% it is .

[0019] As a quinolinolato metal complex used for this invention, the quinolinolato metal complex which makes an eight quinolinol thru/or its derivative a ligand, especially an aluminum complex are desirable. The derivatives of the eight quinolinol at this time are what the halogen atom, the alkyl group, etc. permuted by the eight quinolinol, the thing which the benzene ring condensed. As such a quinolinolato metal complex, what is indicated by JP,63-264692,A, JP,3-255190,A, JP,5-70733,A, JP,5-258859,A, JP,6-215874,A, etc. can be mentioned.

[0020] First specifically Tris (8-quinolinolato) aluminum, bis(8-quinolinolato) magnesium, Bis ({Benzof}-8-quinolinolato) zinc, bis(2-methyl-8-quinolinolato) aluminum oxide, A tris (8-quinolinolato) indium, tris (5-methyl-8-quinolinolato) aluminum, 8-quinolinolato lithium, a tris (5-chloro-8-quinolinolato) gallium, Bis(5-chloro-8-quinolinolato) calcium, 5, 7-dichloro-8-quinolinolato aluminum, There are tris (5, 7-dibromo-8-hydroxy quinolinolato) aluminum, Pori [zinc (II)-bis(8-hydroxy-5-kno RINIRU) methane], etc.

[0021] You may be the aluminum complex which has other ligands besides an eight quinolinol thru/or its derivative. Moreover, as such a thing Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (phenolate)

aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (alt.-crezolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(metha-crezolate)aluminum (III), bis(2-methyl-8-quinolinolato)(para-crezolate) aluminum(III) Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (ortho-phenylphenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (meta-phenylphenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (para-phenylphenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (2,3-dimethylphenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (2, 6-dimethyl phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (3, 4-dimethyl phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (3, 5-dimethyl phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (3, 5-G tert-butyl phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (2, 6-diphenyl phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (2, 4, 6-triphenyl phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (2, 3, 6-trimethyl phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (2, 3, 5, 6-tetramethyl phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (1-NAFUTORATO) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato) (2-NAFUTORATO) aluminum (III), Bis(2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (ortho-phenylphenolate) aluminum (III), Bis(2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (para-phenylphenolate) aluminum (III), Bis(2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (meta-phenylphenolate) aluminum (III), Bis(2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (3, 5-dimethyl phenolate) aluminum (III), Bis(2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (3, 5-G tert-butyl phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-4-ethyl-8-quinolinolato) (Para-crezolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-4-methoxy-8-quinolinolato) (para-phenylphenolate) aluminum (III), bis(2-methyl-5-cyano-8-quinolinolato) (alt.-crezolate) aluminum (III) and bis(2-methyl-6-trifluoromethyl-8-quinolinolato) (2-NAFUTORATO) aluminum (III) etc. -- it is.

[0022] In addition, bis(2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo-bis(2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III), Bis(2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo-bis(2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) aluminum (III), Bis(4-ethyl-2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo-bis(4-ethyl-2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III), Bis(2-methyl-4-methoxy quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo-bis(2-methyl-4-methoxy quinolinolato) aluminum (III), Bis(5-cyano-2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo-bis(5-cyano-2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III), bis(2-methyl-5-trifluoromethyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo-bis(2-methyl-5-trifluoromethyl-8-quinolinolato) aluminum (III) etc. -- you may be .

[0023] Also in these, it is desirable to use tris (8-quinolinolato) aluminum especially in this invention.

[0024] One sort of quinolinolato metal complexes may be used, or may use two or more sorts together.

[0025] Although the layer containing a quinolinolato metal complex may be made to contain only a quinolinolato metal complex as stated above, other compounds may be used together and a hole impregnation transportability compound is one of those have desirable concomitant use from a viewpoint of acceleration of hole impregnation etc. As a hole impregnation

transportability compound, there is especially no limit and it can use any below-mentioned thing.

[0026] As a hole impregnation electrode used for this invention Since one [at least] electrode does not need to have transparency, and needs to be translucent and the ingredient of an electronic notes telegram pole has a limit like the after-mentioned in order to carry out field luminescence of the organic EL device It is desirable to determine the ingredient and thickness of a hole impregnation electrode that the permeability of luminescence light will become 80% or more preferably, and, as for a hole impregnation electrode, it is desirable that it is such a transparent electrode. It is desirable to specifically use for a hole impregnation electrode the polypyrrole which doped tin dope indium oxide (ITO), zinc dope indium oxide (IZO), SnO₂, and a dopant. Moreover, as for the thickness of a hole impregnation electrode, it is desirable to be referred to as about 10-500nm. Moreover, in order to raise the dependability of a component, it is required for driver voltage to be low.

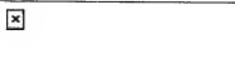
[0027] As a desirable thing, ITO, IZO, etc. may be mentioned and you may be such mixture. The oxide presentation in ITOIZO may be somewhat ****(ed) from stoichiometric composition, and the presentation shown by InO 1-2 and SnO 0.8-1.2 in ITO and the presentation shown by InO1-2 and Zn 0.8-1.2 in IZO can be taken. Moreover, as for the rate of a zinc oxide [in / comparatively / IZO] of the tin oxide in ITO, it is desirable that it is [12-32 mol] %.

[0028] Or at ITO, it is usually In 2O₃ again. SnO₂ Although contained with stoichiometric composition, some amounts of oxygen may be deflected after this. In 2O₃ It receives and is SnO₂. 1 - 20wt% of a mixing ratio is desirable, and is desirable. [further 5 - 12wt% of] In 2O₃ It receives and is ZnO₂. 12 - 32wt% of a mixing ratio is desirable.

[0029] As a hole impregnation transportability compound which the layer prepared on the hole impregnation electrode which prepared the layer which contains a quinolinolato metal complex in this invention is made to contain, the tetra-arylene diamine derivative (TPD derivative) expressed with the following formula (1) is desirable.

[0030]

[Formula 1]



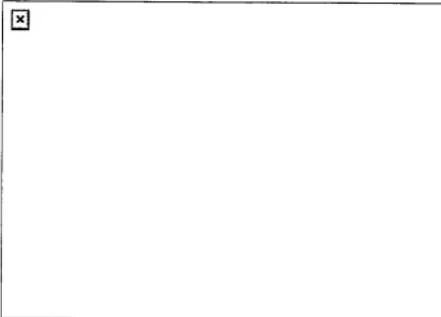
[0031] Ary expresses an arylene radical among a formula (1), n is the integer of 1-4, and they are A1 - A4. It may be respectively the same, or you may differ, and an aryl group is expressed. An arylene radical, and A1 - A4 which are expressed with Ary The aryl group expressed may have an alkyl group, the alkoxy group, the aryl group, the aryloxy group, and a substituent like a halogen atom further. As Ary, they are a phenylene group, and A1 - A4. If it carries out, it is [0032] with a desirable phenyl group. As an example of a tetra-arylene diamine

derivative, the compound of a publication is mentioned to JP,63-295695,A, JP,2-191694,A, JP,3-792,A, JP,5-234681,A, JP,5-239455,A, JP,5-299174,A, JP,7-126225,A, JP,7-126226,A, JP,8-100172,A, EP 0650955A1 (response Japanese Patent Application No. No. 43564 [seven to]), etc.

[0033] The compound expressed with following type (2) - (5) as a tetra-arylene diamine derivative especially is desirable.

[0034]

[Formula 2]



[0035] It sets at a ceremony (2) and is R7, R8, and R9. And R10 expresses an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, the amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r7, r8, r9, and r10 are the integers of 0-4, respectively. R11, R12, R13, and R14 express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, the amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r11, r12, r13, and r14 are the integers of 0-5, respectively. R5 And R6 An alkyl group, an alkoxy group, the amino group, or a halogen atom is expressed, respectively, and these may be the same or may differ. r5 and r6 are the integers of 0-4, respectively.

[0036]

[Formula 3]

[0037] It sets at a ceremony (3) and is R7, R8, and R9. And R10 expresses an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, the amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r7, r8, r9, and r10 are the integers of 0-4, respectively. R11, R12, R13, and R14 express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, the amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r11, r12, r13, and r14 are the integers of 0-5, respectively. R5 And R6 An alkyl group, an alkoxy group, the amino group, or a halogen atom is expressed, respectively, and these may be the same or may differ. r5 and r6 are the integers of 0-4, respectively.

[0038]

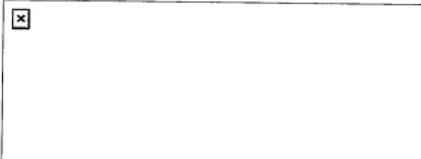
[Formula 4]

[0039] It sets at a ceremony (4) and is R7, R8, and R9. And R10 expresses an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, the amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r7, r8, r9, and r10 are the integers of 0-4, respectively. R11, R12, R13, and R14 express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, the amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r11, r12, r13, and r14 are the integers of 0-5, respectively. R5 And R6 An alkyl group, an alkoxy group, the amino group, or a halogen atom is expressed,

respectively, and these may be the same or may differ. r5 and r6 are the integers of 0-4, respectively.

[0040]

[Formula 5]



[0041] It sets at a ceremony (5) and is Ar4. And Ar5 A diaryl amino aryl group is expressed, respectively, and these may be the same or may differ. R15 and R16 express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, the amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r15 and r16 are the integers of 0-4, respectively. R17 and R18 express an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, the amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r17 and r18 are the integers of 0-5, respectively. R5 And R6 An alkyl group, an alkoxy group, the amino group, or a halogen atom is expressed, respectively, and these may be the same or may differ. r5 and r6 are the integers of 0-4, respectively.

[0042] Formula (2) About - (4), when it explains further, in each of formula (2) - (4), R11-R14 express an aryl group, an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, the amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ.

[0043] As an aryl group expressed with R11-R14, you may be the thing of a monocycle or many rings, and the condensed ring and a ring set are also included. The number of total carbon may have the desirable thing of 6-20, and you may have the substituent. As a substituent in this case, an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, the amino group, a halogen atom, etc. are mentioned.

[0044] As an example of an aryl group expressed with R11-R14 A phenyl group, a tolyl group (o-, m-, p-), a pyrenyl radical, a peri RENIRU radical, A koro NENIRU radical, a naphthyl group, an anthryl radical, a biphenylyl radical, a phenyl anthryl radical, A tolyl anthryl radical etc. is mentioned, especially a phenyl group is desirable, and, as for the joint location of an aryl group, especially a phenyl group, it is desirable that it is the 3rd place (it is the meta position to the joint location of N) or the 4th place (it is the para position to the joint location of N).

[0045] As an alkyl group expressed with R11-R14, also by the shape of a straight chain, you may have branching, and the thing of carbon numbers 1-10 may be desirable, and may have the substituent. The thing same as a substituent in this case as an aryl group is mentioned.

[0046] As an alkyl group expressed with R11-R14, a methyl group, an ethyl group, a propyl

group (n-, i-), butyl (n-, i-, s-, t-), etc. are mentioned.

[0047] As an alkoxy group expressed with R11-R14, the thing of the carbon numbers 1-6 of an alkyl part is desirable, and a methoxy group, an ethoxy radical, a t-butoxy radical, etc. are specifically mentioned. The alkoxy group may be permuted further.

[0048] As an aryloxy group expressed with R11-R14, a phenoxy group, 4-methylphenoxy radical, 4-(t-butyl) phenoxy group, etc. are mentioned.

[0049] As an amino group expressed with R11-R14 Although it has a substituent also in no permuting, what has a substituent is desirable. Specifically A dimethylamino radical, a diethylamino radical, a diphenylamino radical, A ditolylamino radical, the JIBIFENIRIRU amino group, an N-phenyl-N-tolylamino radical, The N-phenyl-N-naphthyl amino group, the N-phenyl-N-biphenyl amino group, the N-phenyl-N-anthryl amino group, the N-phenyl-N-pyrenyl amino group, a dinaphthylamino radical, a JIAN tolylamin radical, the JIPIRE nil amino group, etc. are mentioned.

[0050] A chlorine atom, a bromine atom, etc. are mentioned as a halogen atom expressed with R11-R14.

[0051] r11-r14 are the integers of 0-5, respectively, and, as for r11-r14, it is desirable also in any of formula (2) - (4) that it is 0.

[0052] in addition, the time of r11-r14 being two or more each integers -- every -- R11 - R14 comrades may be the same, or may differ.

[0053] Formula (2) It sets to - (4) and is R5 and R6. What R11-R14 mentioned by the way as the alkyl group and alkoxy group which are expressed, the amino group, and a halogen atom, and the same thing are mentioned.

[0054] As for both r5 and r6, it is desirable that it is 0, and the biphenylene radical which connects two arylamino radicals has a desirable non-permuted thing.

[0055] Formula (2) In - (4), R7 -R10 express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, the amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. What R11-R14 mentioned by the way as these examples, and the same thing can be mentioned.

[0056] r7-r10 are the integers of 0-4, respectively, and, as for r7-r10, it is desirable that it is 0.

[0057] When a formula (5) is explained further, it sets at a ceremony (5) and is Ar4. And Ar5 expresses a diaryl amino aryl group, respectively, as for these, may be the same respectively, or may differ. As a diaryl amino aryl group, a diaryl aminophenyl radical is desirable and a diphenyl aminophenyl radical, a bis(biphenyl) aminophenyl radical, a biphenyl phenylamino phenyl group, a ditolylamino phenyl group, a phenyl tolylaminophenyl group, a naphthylphenyl aminophenyl radical, a dinaphthyl aminophenyl radical, a phenyl pyrenyl aminophenyl radical, etc. are specifically mentioned.

[0058] R15 and R16 in a formula (5) express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an

aryloxy group, the amino group, or a halogen atom, respectively, as for R15 and R16, may be the same respectively, or may differ. What R11-R14 of formula (2) - (4) mentioned by the way as these examples, and the same thing can be mentioned.

[0059] Although r15 and r16 are the integers of 0-4, as for r15 and r16, it is desirable that it is 0.

[0060] R17 and R18 in a formula (5) express an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, the amino group, or a halogen atom, respectively, as for R17 and R18, may be the same respectively, or may differ. What R11-R14 mentioned by the way as these examples, and the same thing can be mentioned.

[0061] Although r17 and r18 are the integers of 0-5, as for r17 and r18, it is desirable that it is 0.

[0062] In addition, in a formula (5), when r15 and r16 are two or more integers, R15 comrades and R16 comrades may be respectively the same, or you may differ, and when r17 and r18 are two or more integers, R17 comrades, R18 comrades, and R19 comrades may be respectively the same, or may differ from each other.

[0063] In a formula (5), R5, R6, and r5 and r6 are synonymous with the thing of formula (2) - (4), and it is desirable that it is $r5=r6=0$.

[0064] Although the example of a tetra-arylene diamine derivative is shown below, this invention is not the thing which is limited to this and which is carried out. in addition, an example -- general formula (2a) - (5a) -- being shown -- R1 in these formulas etc. -- combination shows. It sets to this display and is Ar1 -Ar6. When it removes, H shows altogether at the time of H and a substituent exists, only a substituent shall be shown and it means that other things are H.

[0065]

[Formula 6]

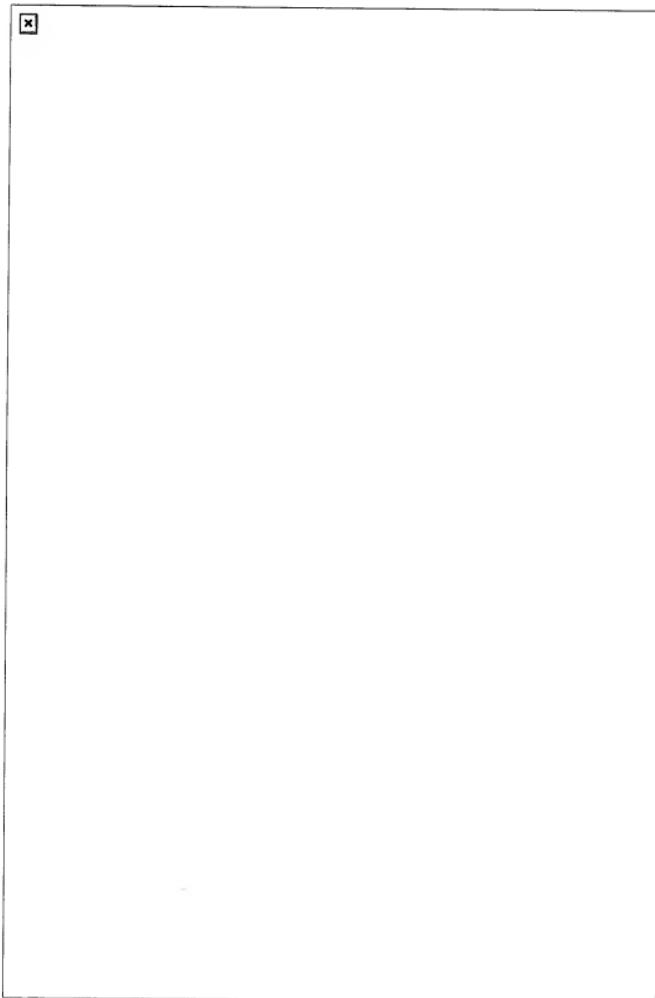
[0066]

[Formula 7]

[x]

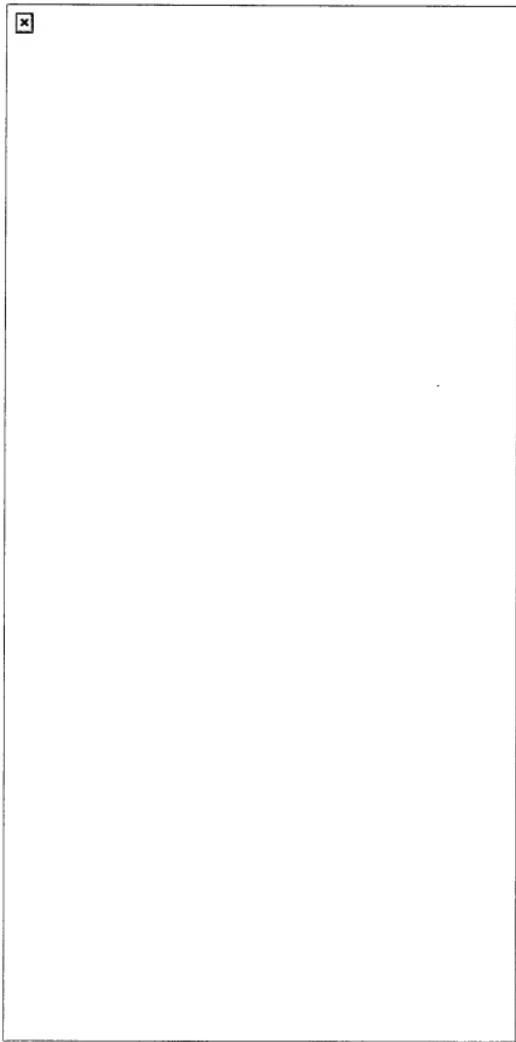
[0067]

[Formula 8]



[0068]

[Formula 9]



[0069]

[Formula 10]

[x]

[0070]

[Formula 11]



[0071]

[Formula 12]



[0072]

[Formula 13]

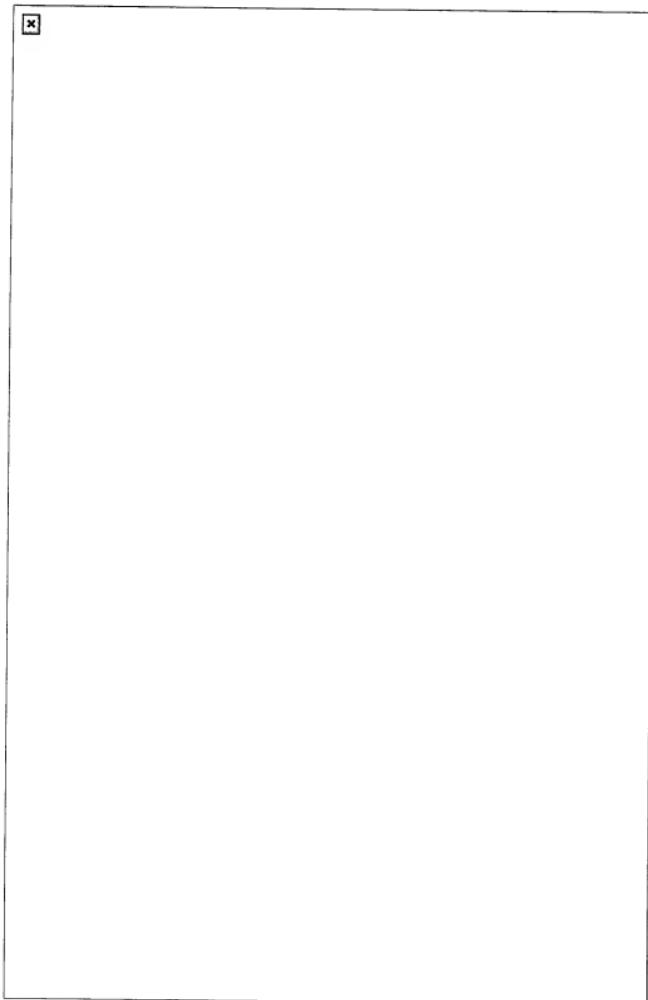


[0073]

[Formula 14]

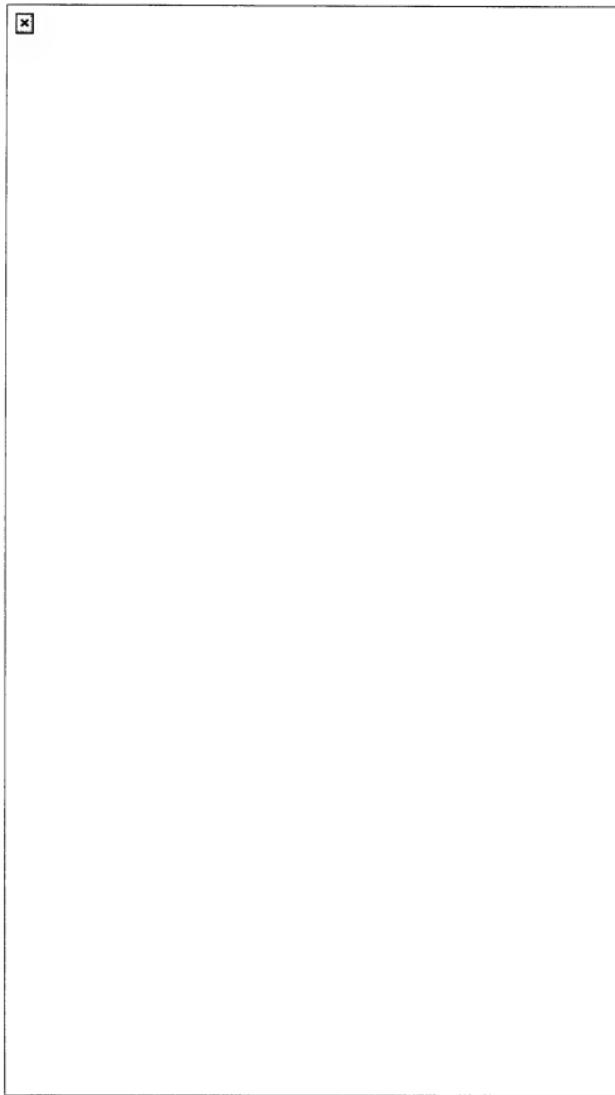


[0074]
[Formula 15]



[0075]

[Formula 16]



[0076]

[Formula 17]



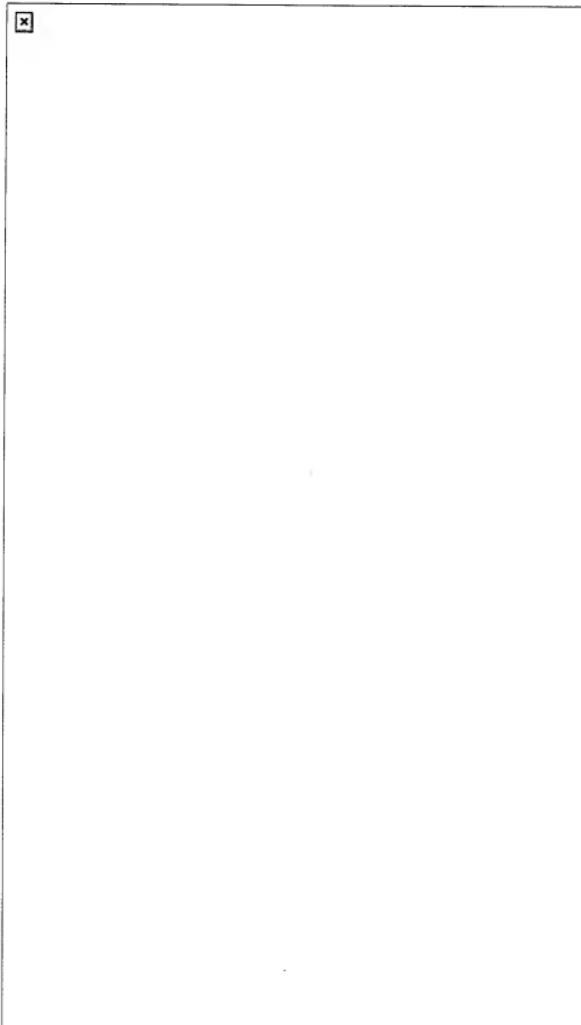
[0077]

[Formula 18]



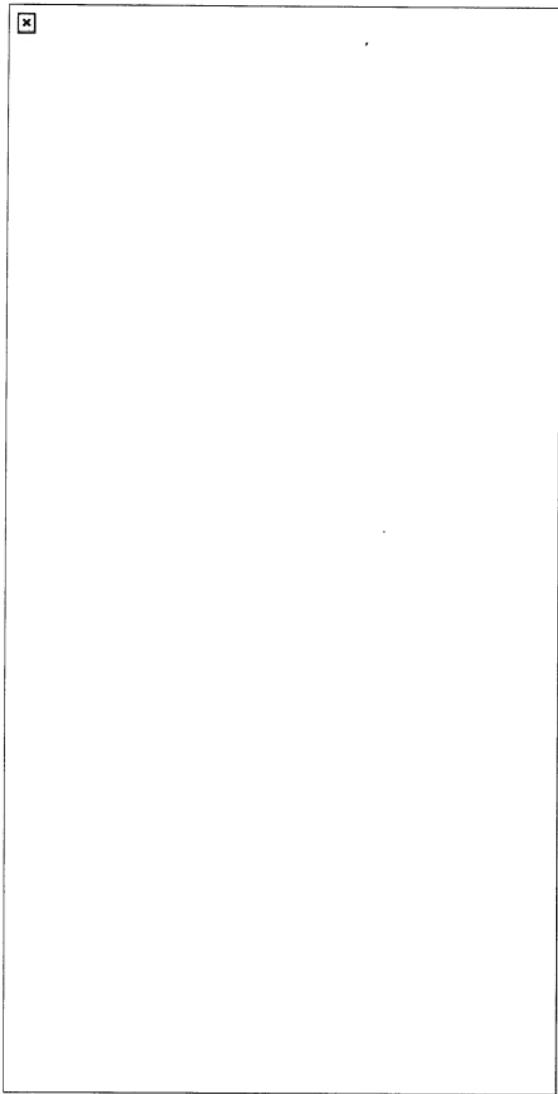
[0078]

[Formula 19]



[0079]

[Formula 20]



[0080]

[Formula 21]



[0081]

[Formula 22]



[0082]

[Formula 23]



[0083]

[Formula 24]



[0084]

[Formula 25]



[0085]

[Formula 26]

[0086] Moreover, the following compounds are also mentioned as a desirable thing.

[0087]

[Formula 27]



[0088]

[Formula 28]



[0089] These compounds are compoundable by the approach of a publication to EP06509551A (response Japanese Patent Application No. No. 43564 [seven to]) etc.

[0090] These compounds have about 1000 to 2000 molecular weight, the melting point is about 200-400 degrees C, and glass transition temperature is about 130-200 degrees C. For this reason, with the usual vacuum deposition etc., it is transparent, an amorphous condition beyond with a stable room temperature is formed, it is obtained as smooth and good film, and, moreover, it is maintained over a long period of time. Moreover, it can thin-film-ize by itself, without using binder resin.

[0091] These tetra-arylene diamine derivatives may use two or more sorts together, using only one sort.

[0092] As for the layer containing the tetra-arylene diamine derivative prepared through the layer of a quinolinolato metal complex on a hole impregnation electrode, in this invention, it is desirable that it is the luminous layer made into hole impregnation and/or the layer of transportability, or the mixing layer with an electron injection transportability compound.

[0093] When the layer containing a tetra-arylene diamine derivative is a layer (namely, a hole impregnation layer, a hole transporting bed, a hole impregnation transporting bed) of hole impregnation and/or transportability, it is desirable to prepare a luminous layer on this layer, and it should just consider as the configuration which prepared the layer (namely, an electron transport layer, an electronic injection layer, an electron injection transporting bed) of electron injection and/or transportability on this further. Moreover, by using the fluorescent material of electron injection nature for a luminous layer, it is good also as a luminous layer which served as the layer of electron injection and/or transportability, and such a configuration is desirable in this invention. It is desirable to use an aluminum complex, especially tris (8-quinolinolato) aluminum also in a quinolinolato metal complex as a fluorescent material used for the luminous layer which served as the layer of such electron injection and/or transportability.

[0094] Moreover, when making the layer containing a tetra-arylene diamine derivative into a mixing layer type luminous layer, it is desirable to use an aluminum complex, especially tris (8-quinolinolato) aluminum as an electron injection transportability compound also in a quinolinolato metal complex. As for the mixing ratio in this case, generally, it is desirable to make it 10 / 90 - 90/10, further 20 / 80 - 80/20, and the weight ratio of a hole impregnation transportability compound / electron injection transportability compound become about 30 / 70 to 70/30 especially. And it is desirable to prepare the layer of electron injection and/or transportability on this mixing layer, and it is desirable to use an aluminum complex, especially tris (8-quinolinolato) aluminum for such a layer as an electron injection transportability compound also in a quinolinolato metal complex.

[0095] although an electronic notes telegram pole is usually prepared on the layer containing an electron injection transportability compound in the above-mentioned configuration -- an ingredient with a work function small in an electronic notes telegram pole -- a work function consists of metals, alloys, or intermetallic compounds 4eV or less preferably. If a work function exceeds 4eV, electronic injection efficiency will fall, as a result luminous efficiency will also fall. A work function is mentioned, for example for rare earth metals, such as alkaline earth metal, such as alkali metal, such as Li, Na, and K, and Mg, calcium, Sr, Ba, and La, Ce, aluminum, In, Ag, Sn, Zn, Zr, etc., for example as a configuration metal of an electronic notes telegram electrode film 4eV or less. A work function is mentioned, for example for Ag-Mg (Ag:1 - 20at%), aluminum-Li (Li:0.5 - 12at%), In-Mg (Mg:50 - 80at%), aluminum-calcium (calcium:5 -

20at%), etc. as a configuration alloy of the film 4eV or less. The mixing ratio at the time of these being independent, or existing as two or more sorts of combination, and combining two or more sorts of these is arbitrary.

[0096] Moreover, as for an electronic notes telegram pole, it is desirable that crystal grain is fine, and it is desirable especially that it is in an amorphous condition. What is necessary is just to set preferably 1nm or more of thickness of an electronic notes telegram pole to 3nm or more that what is necessary is just to consider as the thickness more than [which can perform electron injection enough] fixed. Moreover, although there is especially no limit in the upper limit, thickness should just usually set especially more preferably 10-1000nm 3-1000nm to about 10-500nm.

[0097] An auxiliary-electrode layer may be prepared in electronic notes telegram best quality, i.e., an organic layer, and an opposite hand. Since this is compensated when the membrane resistance of an electronic notes telegram pole is high, or when it considers as the thickness of extent which has an electron injection function at worst, there are few voltage drops and this auxiliary electrode can prevent brightness nonuniformity, when it uses as a wiring electrode of a passive matrix, and when it applies to the active-matrix type display using TFT etc., it can accelerate it further.

[0098] When operating an auxiliary electrode as a wiring electrode, as desirable specific resistance, they are 50micro ohm-cm especially below 30micro ohm-cm, and below 10 moremicro ohm-cm more preferably below 500micro ohm-cm. Although not restricted especially as the lower limit, 3-4micro ohm-cm extent which is the specific resistance of aluminum is mentioned. As an auxiliary electrode which has such specific resistance, the alloy of aluminum or aluminum, and transition metals is mentioned preferably.

[0099] In order that the thickness of an auxiliary electrode may secure electronic injection efficiency and may prevent penetration of moisture, oxygen, or an organic solvent, 50nm or more and its 100 morenm or more are [that what is necessary is just to consider as the thickness more than fixed] preferably desirable.

[0100] Although there is especially no limit in a substrate ingredient, in order to take out luminescence light from a substrate side, the transparency thru/or translucent ingredient of glass, a quartz, resin, etc., etc. is used. Moreover, to a substrate, the luminescent color may be controlled using the fluorescence conversion filter film containing the light filter film or a fluorescent material, or the dielectric reflective film.

[0101] What is necessary is to adjust the property of a light filter according to the light in which organic electroluminescence emits light, and just to optimize ejection effectiveness and color purity, although what is necessary is just to use for the light filter film the light filter used with the liquid crystal display etc.

[0102] Moreover, if the light filter which can cut the outdoor daylight of short wavelength in

which an EL element ingredient and a fluorescence conversion layer carry out optical absorption is used, the contrast of the lightfastness and a display of a component will also improve.

[0103] Moreover, it is good as for instead of a light filter using an optical thin film like a dielectric multilayer.

[0104] Although the fluorescence conversion filter film is absorbing the light of EL luminescence and making light emit from the fluorescent substance in the fluorescence conversion film and performs color conversion of the luminescent color, it is formed from three, a binder, a fluorescence ingredient, and an optical absorption ingredient, as a presentation.

[0105] As for a fluorescence ingredient, it is [that what is necessary is just to use what has a high fluorescence quantum yield] fundamentally desirable for absorption to be strong in EL luminescence wavelength region. What is necessary is actually, for laser coloring matter etc. to be suitable and just to use a rhodamine compound, a perylene system compound and a cyanine system compound, a phthalocyanine system compound (for subphthalo etc. to be included) naphthalo imide system compound and a condensed-ring hydrocarbon system compound, a condensation heterocycle system compound, a styryl system compound, a coumarin system compound, etc.

[0106] As for a binder, what can perform detailed patterning in photolithography, printing, etc. is [that what is necessary is just to choose an ingredient which does not quench fluorescence fundamentally] desirable. Moreover, an ingredient which does not receive a damage at the time of membrane formation of ITO is desirable.

[0107] When the optical absorption of a fluorescence ingredient is insufficient, it uses, but when there is no need, it is not necessary to use an optical absorption ingredient. Moreover, an optical absorption ingredient should just choose an ingredient which does not quench the fluorescence of a fluorescence ingredient.

[0108] The hole impregnation electrode which has the layer which contains a quinolinolato metal complex above, As a configuration of the organic compound layer prepared between electronic notes telegram poles, the layer of the hole impregnation which contains a tetra-arylene diamine derivative from a hole impregnation electrode side, and/or transportability is prepared. Although it has mainly explained preparing the luminous layer of a tetra-arylene diamine derivative and a quinolinolato metal complex the laminating type which prepares the luminous layer which furthermore contains a quinolinolato metal complex, and mixing layer type This invention is not what is limited to these. A hole impregnation electrode, As long as it considers as the configuration between which the layer containing a quinolinolato metal complex was made to be placed between the layers containing a desirable hole impregnation transportability compound like a tetra-arylene diamine derivative, about other configurations, you may be which thing.

[0109] The following can be mentioned as the organic compound except [that the organic compound layer in the configuration of such others can be made to contain] said, or an organic compound which can be used together in the organic compound layer of the aforementioned desirable configuration.

[0110] In this invention, at least one sort chosen from compounds, such as a compound which is indicated by JP,63-264692,A, for example, Quinacridone, rubrene, styryl system coloring matter, a coumarin, or its derivative, as a fluorescent material which can be used for a luminous layer, for example is mentioned. Moreover, a tetra-phenyl butadiene, an anthracene, perylene, coronene, a 12-phtalo peri non derivative, etc. are mentioned. Furthermore, the phenyl anthracene derivative of JP,8-12600,A, the tetra-aryl ethene derivative of JP,8-12969,A, etc. are mentioned.

[0111] Moreover, as a hole impregnation transportability compound for the layers of hole impregnation nature and/or transportability, the third class amines of aromatic series other than the various organic compounds indicated by JP,63-295695,A, JP,2-191694,A, JP,3-792,A, etc., for example, the tetra-arylene diamine derivative of a formula (I), a hydrazone derivative, a carbazole derivative, a triazole derivative, an imidazole derivative, the oxadiazole derivative that has an amino group, the poly thiophene, etc. are mentioned.

[0112] Moreover, an oxadiazole derivative, a perylene derivative, a pyridine derivative, a pyrimidine derivative, a quinoxaline derivative, a diphenyl quinone derivative, a nitration fluorescene derivative, etc. can be used for the layer of electron injection nature and/or transportability.

[0113] Although the thickness of the luminous layer in this invention, the thickness of a hole impregnation transporting bed, and especially the thickness of an electron injection transporting bed are not limited but it changes also with formation approaches, it is usually desirable to be referred to as 10-300nm and further 10-200nm especially more preferably about 5-500nm about 5-1000nm.

[0114] What is necessary is just to make them into comparable as the thickness of a luminous layer or 1 / about 10 to 10 times, although the thickness of a hole impregnation transporting bed and the thickness of an electron injection transporting bed are based on the design of recombination / luminescence field. When dividing the impregnation layer and transporting bed of an electron or a hole, it is desirable that set an impregnation layer to 1nm or more, and especially a transporting bed sets 1nm or more to 20nm or more. About 500nm of about 1000nm of upper limits of the thickness of the impregnation layer at this time and a transporting bed is [in an impregnation layer] usually about 500nm more preferably at about 100nm and a transporting bed. It is also the same as when preparing two layers of impregnation transporting beds about such thickness.

[0115] Moreover, it is desirable to carry out from the thickness equivalent to one layer of

molecular layers to under the thickness of an organic compound layer, as for mixed layer thickness, it is desirable to specifically be referred to as 1-85nm, and it is desirable to be especially referred to as 5-50nm further 5-60nm.

[0116] As for an electronic notes telegram pole and a hole impregnation electrode, in this invention, it is desirable to form by vapor growth, such as vacuum deposition and a spatter.

[0117] Although an electronic notes telegram pole and a hole impregnation electrode can be formed with vacuum deposition etc., it is preferably desirable a spatter and to form by DC spatter, especially the pulse spatter method further. As power of DC sputtering system, they are 0.1 - 10 W/cm², especially 0.5 - 7 W/cm² preferably. The range is desirable. As a membrane formation rate, they are 0.1 - 100 nm/min, especially 1 - 30 nm/min preferably. It is desirable.

[0118] What is necessary is not to limit especially as sputtering gas and just to use inert gas, such as Ar, helium, Ne, Kr, and Xe, or these mixed gas. As a pressure at the time of the spatter of such sputtering gas, it is usually good at about 0.1-20Pa.

[0119] It is desirable to use a vacuum deposition method for the layer which contains a quinolinolato metal complex on a hole impregnation electrode, hole impregnation and/or the layer of transportability, a luminous layer and electron injection, and/or formation of the layer of transportability, since a homogeneous thin film can be formed. When a vacuum deposition method is used, an amorphous condition or the diameter of crystal grain is 0.1 micrometers. The following (0.001 micrometers of lower limits are usually extent.) homogeneous thin films are obtained. The diameter of crystal grain is 0.1 micrometers. If it has exceeded, it will become uneven luminescence, driver voltage of a component must be made high, and the injection efficiency of a charge will also fall remarkably.

[0120] Considering as the degree of vacuum of 10 - 4 or less Pa more preferably below 10-3Pa (10-5Torr), although especially the conditions of vacuum deposition are not limited, an evaporation rate is 0.1 - 1 nm/sec. Considering as extent is desirable. Moreover, it is desirable to form each class continuously in a vacuum. If it forms continuously in a vacuum, since it can prevent an impurity sticking to the interface of each class, a high property is acquired. Moreover, driver voltage of a component can be made low.

[0121] When using a vacuum deposition method for formation of these each class and making one layer contain two or more compounds, it is desirable that carry out temperature control of each boat into which the compound was put, and it carries out vapor codeposition according to an individual, but after mixing beforehand, you may vapor-deposit. moreover – in addition to this -- the solution applying methods (a spin coat, a DIP, cast, etc.) and Langmuir Blodgett (LB) – law etc. can also be used. It is good also as a configuration which distributes each compound in matrix matter, such as a polymer, by the solution applying method.

[0122] Although the vapor codeposition evaporated from a different source of vacuum

evaporationo as the formation approach of the mixing layer in this invention in relation to this is desirable, when vapor pressure (evaporating temperature) is comparable or very near, it can be made to be able to mix within the same vacuum evaporationo board beforehand, and can also vapor-deposit. Although it is more desirable for compounds to mix the mixing layer to homogeneity, depending on the case, a compound may exist in island shape.

[0123] Although the organic EL device of this invention is used as an EL element of a direct-current actuation mold, it can usually be alternating-current-driven or pulse driven. Applied voltage is usually 2-20V. It considers as extent.

[0124]

[Example] Hereafter, the concrete example of this invention is shown and this invention is further explained to a detail.

The glass substrate which has an ITO transparent electrode (hole impregnation electrode) with a [example 1] thickness of 100nm was cleaned ultrasonically using neutral detergent, an acetone, and ethanol, and it pulled up out of boiling ethanol, dried, it fixed to the substrate electrode holder of vacuum evaporationo equipment after UV ozone washing, and decompressed to 1×10^{-6} torr. In addition, ITO has the presentation of In_2O_3 -(90-mol %) SnO_2 (ten-mol %).

[0125] Subsequently, tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq_3) was vapor-deposited in thickness of 5nm by evaporation rate 0.2 nm/sec.

[0126] furthermore, N, N, N', and N' - tetrakis (-m-biphenyl) -1 and 1' -- the - biphenyl -4 and 4' - diamine (instantiation compound No.2-1) was vapor-deposited in thickness of 80nm by evaporation rate 2 nm/sec, and it considered as the hole impregnation transporting bed.

[0127] Subsequently, tris (8-quinolinolato) aluminum was vapor-deposited in thickness of 30nm by evaporation rate 1 nm/sec, and it considered as the luminous layer (it serves as an electron injection transporting bed).

[0128] Furthermore, it is MgAg (weight ratio 10:1), with a reduced pressure condition maintained Evaporation rate 0.2 nm/sec It vapor-deposited in thickness of 200nm, and the organic EL device was obtained. This is set to sample No.1.

[0129] In sample No.1, the layer of tris (8-quinolinolato) aluminum should be formed on the hole impregnation electrode, and also sample No.2 were obtained similarly.

[0130] Moreover, thickness of the layer of the tris (8-quinolinolato) aluminum formed on a hole impregnation electrode was set to 20nm, and also sample No.3 were obtained similarly.

[0131] Furthermore, the layer of 4, 4', and a 4"-tris (-N-(3-methylphenyl)-N-phenylamino) triphenylamine (MTDATA) was formed instead of tris (8-quinolinolato) aluminum on the hole impregnation electrode at 40nm thickness, and also sample No.4 were obtained similarly.

[0132] Moreover, in sample No.1, on the hole impregnation electrode, carried out vapor codeposition of tris (8-quinolinolato) aluminum, and 4, 4' and a 4"-tris (-N-(3-methylphenyl)-N-

phenylamino) triphenylamine (MTDATA) so that it might become the weight ratio of 60:40, and the layer with a thickness of 10nm was formed, and also sample No.5 were obtained similarly. [0133] It is 7.5 V.10 mA/cm² to these sample No.1-No.5. An electrical potential difference is impressed on conditions and it is a current A sink, 60 degrees C, and N2 It asked for the half-life of the brightness in initial brightness 300 cd/m² in the ambient atmosphere. A result is shown in a table 1.

[0134]

[A table 1]

<input checked="" type="checkbox"/>

[0135] By preparing the layer containing tris (8-quinolinolato) aluminum with a thickness of 15nm or less on a hole impregnation electrode, thermal resistance improves and a luminescence life is prolonged so that clearly from a table 1.

[0136] In each of sample No.1-No.5 of the [example 2] example 1 N, N, N', and N' - tetrakis (-m-biphenyl) -1 and 1' - the - biphenyl -4 and 4' - instead of considering as the laminating configuration of the hole impregnation transporting bed of - diamine, and the luminous layer of tris (8-quinolinolato) aluminum Vapor codeposition of N, N, N', N'-tetrakis (-m-biphenyl) -1 and the 1'-biphenyl -4, and 4'-diamine and tris (8-quinolinolato) aluminum is carried out so that it may become the weight ratio of 50:50. It considered as the mixing layer type luminous layer of 50nm thickness, and further, formed the electron injection transporting bed of tris (8-quinolinolato) aluminum in 30nm thickness by vacuum evaporation on this, and the electronic notes telegram pole was formed on this, and also the sample of an organic EL device was obtained similarly. These are set to sample No.21-No.25 according to sample No.1-No.5 of an example 1.

[0137] The property was investigated like the example 1 to these sample No.21-No.25. A result is shown in a table 2.

[0138]

[A table 2]



[0139] By preparing the layer containing tris (8-quinolinolato) aluminum with a thickness of 15nm or less on a hole impregnation electrode, thermal resistance improves and a luminescence life is prolonged so that clearly from a table 2.

[0140] In 1 and 5 sample No. of the [example 3] example 1 -- to a hole impregnation transporting bed N, N, N', and N' - tetrakis (-m-biphenyl) -1 and 1' -- the - biphenyl -4 and 4' -- instead of using - diamine Instantiation compound No.5-2, 5-3, 5-10, 5-12, 6-1, 6-2, and 6-3 were used, respectively, and also sample No.31-44 of an organic EL device were obtained similarly. the place which investigated the property like the example 1 about these samples -- the configuration -- responding -- sample No. of an example 1 -- the good result equivalent to 1 and 5 was shown.

[0141] In sample No.21 of the [example 4] example 2, and No.25 a mixing layer type luminous layer -- N, N, N', and N' - tetrakis (-m-biphenyl) -1 and 1' -- the - biphenyl -4 and 4' -- instead of using - diamine Instantiation compound No.5-2, 5-3, 5-10, 5-12, 6-1, 6-2, and 6-3 were used, respectively, and also sample No.51-64 of an organic EL device were obtained similarly. When the property was investigated like the example 1 about these samples, according to the configuration, the good result equivalent to sample No.21 of an example 2 was shown.

[0142] In the sample of this invention of the [example 5] examples 1-4, when IZO was used instead of using ITO for a transparent electrode, the good result equivalent to the sample of this invention of examples 1-4 was obtained.

[0143] In addition, IZO has the presentation of $In_2 O_3$ -(95-mol %) SnO_2 (five-mol %).

[0144] In sample No.1 of the [example 6] example 1, the ITO transparent electrode was formed in the predetermined pattern, and organic layers, such as a luminous layer, were formed like sample No.1 of an example 1. Subsequently, the electronic notes telegram pole of an example 1 is formed in a predetermined pattern, a glass closure plate is formed on it, and it is 1 pixel 300x300 micrometers. The organic electroluminescence display of 256x64 dots was produced.

[0145] Matrix actuation of the obtained organic electroluminescence display was carried out so that it might become an example 1 and the same luminescence conditions, and the condition

of each pixel was observed by viewing. The actuation circuit used at this time was what (it becomes touch-down potential) connects a hole impregnation electrode to an actuation power-source side at the time of actuation, and connects a hole impregnation electrode to the earth side at the time of un-driving.

[0146] Consequently, although driven by 1 / 64 duty actuation for total 1000 hours, abnormality luminescence was not able to be checked in the meantime.

[0147]

[Effect of the Invention] Since the quinolinolato metal complex excellent in thermal resistance is used according to this invention, both thermal resistance improves as if the adhesion of a hole impregnation electrode and the layer containing a hole impregnation transportability compound improves, and a luminescence life becomes long.

[0148] Moreover, the charge phenomenon of the charge after actuation (electron) can be prevented, and abnormality luminescence can be prevented.

[Translation done.]

...omitted...

[0113] According to the invention, the thickness of each
5 of the light emitting layer, the hole injection transporting
layer, and the electron injection transporting layer is not
specified and may differ depending on the method of forming
them, while it is normally preferred that the thickness is
about in the range from 5 nm to 1000 nm, more preferably
10 from 5 nm to 500 nm, particularly preferably about from 10
nm to 300 nm, even more preferably from 10 nm to 200 nm.

[0114] The thickness of the hole injection transporting
layer and the thickness of the electron injection
transporting layer depend on the design of the
15 recombination/light emitting region, and the thickness may
be about the same as that of the light emitting layer or
about 1/10 to 10 times as large. If the injection layer and
the transporting layer are provided separately for electrons
or holes, the injection layer is preferably at least 1 nm,
20 the transporting layer is preferably at least 1 nm, more
preferably about 20 nm. At the time, the upper limit for
the thickness of the injection layer is about 500 nm and the
upper limit for the thickness of the transporting layer is
about 1000 nm, more preferably about 500 nm. The same
25 applies to the thickness when two such injection
transporting layers are provided.

[0115] The thickness of the mixture layer is preferably

at least thickness corresponding to a single molecular layer and less than the thickness of the organic compound layer. More specifically, the thickness is preferably from 1 nm to 85 nm, more preferably from 5 nm to 60 nm, even more 5 preferably from 5 nm to 50 nm.

...omitted...

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-233288

(43)公開日 平成10年(1998)9月2日

(51)Int.Cl.⁴
 H 0 5 B 33/22
 B 3 2 B 7/02
 H 0 5 B 33/28
 // C 0 9 K 11/06

識別記号

1 0 4

F I
 H 0 5 B 33/22
 B 3 2 B 7/02
 H 0 5 B 33/28
 C 0 9 K 11/06

1 0 4

Z

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 34 頁)

(21)出願番号 特願平9-364539
 (22)出願日 平成9年(1997)12月18日
 (31)優先権主張番号 特願平8-354937
 (32)優先日 平8(1996)12月20日
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000003067
 ティーディーケイ株式会社
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号
 (72)発明者 荒井 三千男
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー
 ディーケイ株式会社内
 (72)発明者 鬼塚 理
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー
 ディーケイ株式会社内
 (72)発明者 中谷 賢司
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー
 ディーケイ株式会社内
 (74)代理人 弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 有機EL素子

(57)【要約】

【課題】 ホール注入電極、特にスズおよび/または亜鉛ドープ酸化インジウム透明電極と、ホール注入輸送性化合物を有する層、特にテトラアリーレンジアミン誘導体を有する層とを用いた有機EL素子において、これらの密着性を改善し、かつ耐熱性を良化し、長寿命化を図ることができ、しかも、駆動後の電荷(電子)のチャージ現象を防止し、異常発光を防止可能な有機EL素子を提供する。

【解決手段】ホール注入電極とホール注入輸送性化合物を含有する層との間に、厚さ15nm以下のキノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層を有する有機EL素子とした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホール注入電極とホール注入輸送性化合物を含有する層との間に、厚さ15nm以下のキノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層を有する有機EL素子。

【請求項2】 前記キノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層は、膜厚5nm以下である請求項1の有機EL素子。

【請求項3】 前記ホール注入電極は、透明電極である請求項1または2の有機EL素子。

【請求項4】 前記透明電極は、スズおよび/または亜鉛ドープ酸化インジウム電極である請求項3の有機EL素子。

【請求項5】 前記ホール注入輸送性化合物は、テトラアリーレンジアミン誘導体である請求項1～4のいずれかの有機EL素子。

【請求項6】 前記ホール注入輸送性化合物を含有する層は、ホール注入性および/またはホール輸送性を有する層であり、この層の前記キノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層と反対側に発光層を有する請求項1～5のいずれかの有機EL素子。

【請求項7】 前記発光層は、キノリノラト金属錯体を含有する請求項6の有機EL素子。

【請求項8】 前記ホール注入輸送性化合物を含有する層は、さらに電子注入輸送性化合物を含有する混合層であり、この層の前記キノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層と反対側に電子注入輸送性化合物を含有する電子注入および/または電子輸送性の層を有する請求項1～5のいずれかの有機EL素子。

【請求項9】 前記電子注入輸送性化合物は、キノリノラト金属錯体である請求項8の有機EL素子。

【請求項10】 前記キノリノラト金属錯体は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムである請求項1～9のいずれかの有機EL素子。

【請求項11】 少なくとも発光層とホール注入電極との間にホール注入性および/またはホール輸送性を有する層と、発光層と電子注入電極との間に電子中性および/または輸送性を有する層を有する請求項1～10のいずれかの有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機EL(電界発光)素子に関し、詳しくは、有機化合物からなる薄膜に電界を印加して光を放出する素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機EL素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を、電子注入電極とホール注入電極とで挟んだ構成を有し、前記薄膜に電子およびホールを注入して再結合させることにより励起子(エキシトン)を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出(蛍光・磷光)

を利用して発光する素子である。

【0003】 有機EL素子の特徴は、10V前後の電圧で数100から数1000cd/m²ときわめて高い輝度の面発光が可能であり、また蛍光物質の種類を選択することにより青色から赤色までの発光が可能なことである。

【0004】 ところで、有機EL素子として、ホール注入電極にスズドープ酸化インジウム(ITO)透明電極を使用し、ホール注入輸送層等用のホール注入輸送性化合物にテトラアリーレンジアミン誘導体を使用した構成のものが知られている(特開昭63-295695号等)。

【0005】 しかしITO透明電極上に直接例えばN,N',N'-テトラキス(-m-ビフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンのようなテトラアリーレンジアミン誘導体の層を形成した場合にテトラアリーレンジアミン誘導体の結晶化や層の剥離によって発光寿命が十分でないという問題がある。

【0006】 このような問題に対応するために、ITO透明電極とテトラアリーレンジアミン誘導体を含有する層との間に、ホール注入輸送性化合物でもある4,4',4"-トリス(-N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(MTDA-TA)を含有する層を設け、ホール注入効果を得るとともに、両層の密着性を改善することが行われている(特開平4-308688号等)。

【0007】 しかしながら、4,4',4"-トリス(-N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミノ)トリフェニルアミンはガラス転移温度が80°C程度であり、耐熱性が不十分である。有機EL素子は、実用上、高い電界強度下において使用されるものであって発熱からは逃れられないものであるため、4,4',4"-トリス(-N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミンの耐熱性の悪さは深刻であり、これに起因して発光寿命が十分でないという問題が生じる。

【0008】 また、有機EL素子はその構造上ダイオード特性を示す。このため、駆動電圧を印加しなくなった後、ホール注入電極側等を接地電位としても有機層中等に電子やホールが残存する場合がある。例えばマトリックス駆動するディスプレイにおいて、このようにチャージアップされた状態が生じると、ディスプレイ駆動中に、駆動する画素でないにも関わらず発光し、異常発光現象として表れてしまうことがある。

【0009】 このような異常発光現象を防止するため、駆動電圧を印加しなくなった後に有機EL素子のホール注入電極側に負電圧を印加し、チャージされた電子やホールを引き抜く試みもなされている。

【0010】 しかし、有機EL素子を駆動停止する度にこのような作業を行うのは煩雑であり、負電圧を印加す

るための回路を必要とし、駆動回路全体としての回路構成や制御が極めて複雑なものとなってしまう。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ホール注入電極、特にスズおよび／または亜鉛ドープ酸化インジウム透明電極と、ホール注入輸送性化合物、特にテトラアリーレンジアミン誘導体を有する層とを用いた有機EL素子において、密着性を改善し、かつ耐熱性を良化し、長寿命化を図ることができる有機EL素子を提供することである。

【0012】また、駆動後の電荷（電子）のチャージ現象を防止し、異常発光を防止可能な有機EL素子を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】下記目的は、下記の本発明により達成される。

(1) ホール注入電極とホール注入輸送性化合物を含有する層との間に、厚さ15nm以下のキノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層を有する有機EL素子。

(2) 前記キノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層は、膜厚5nm以下である上記(1)の有機EL素子。

(3) 前記ホール注入電極は、透明電極である上記

(1) または(2)の有機EL素子。

(4) 前記透明電極は、スズおよび／または亜鉛ドープ酸化インジウム電極である上記(3)の有機EL素子。

(5) 前記ホール注入輸送性化合物は、テトラアリーレンジアミン誘導体である上記(1)～(4)のいずれかの有機EL素子。

(6) 前記ホール注入輸送性化合物を含有する層は、ホール注入性および／またはホール輸送性を有する層であり、この層の前記キノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層と反対側に発光層を有する上記(1)～(5)のいずれかの有機EL素子。

(7) 前記発光層は、キノリノラト金属錯体を含有する上記(6)の有機EL素子。

(8) 前記ホール注入輸送性化合物を含有する層は、さらに電子注入輸送性化合物を含有する混合層であり、この層の前記キノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層と反対側に電子注入輸送性化合物を含有する電子注入および／または電子輸送性の層を有する上記(1)～(5)のいずれかの有機EL素子。

(9) 前記電子注入輸送性化合物は、キノリノラト金属錯体である上記(8)の有機EL素子。

(10) 前記キノリノラト金属錯体は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムである上記(1)～(9)のいずれかの有機EL素子。

(11) 少なくとも発光層とホール注入電極との間にホール注入性および／またはホール輸送性を有する層

と、発光層と電子注入電極との間に電子中性および／または輸送性を有する層を有する上記(1)～(10)のいずれかの有機EL素子。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明では、好ましくはテトラアリーレンジアミン誘導体のようなホール注入輸送性化合物を含有する層を、好ましくはスズおよび／または亜鉛ドープ酸化インジウム(ITO、IZO)透明電極のようないわゆるホール注入電極上に設ける場合、これらの間に厚さ15nm以下のキノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層を介在させている。このため、ホール注入輸送性化合物を含有する層とホール注入電極との密着性が向上し、耐熱性が良化するので発光寿命が長くなる。また、有機層等に蓄積された電子やホールをホール注入電極側から放出することができ、異常発光を防止できる。キノリノラト金属錯体を含有する層の厚さを15nm(150Å)以下とするのは、この層の厚さが15nmをこえると、キノリノラト金属錯体が電子注入輸送性化合物であるため、ホールの注入を阻害し、有機EL素子の発光機能が阻害されてしまうからである。

【0015】このように、本発明は、キノリノラト金属錯体を50wt%以上含有させ、かつ層の厚さを15nm以下とすることによって、キノリノラト金属錯体を含有する層中をトンネル効果により電流が流れるようにしたものであり、こうすることによって耐熱性に優れたキノリノラト金属錯体を密着性改善に用いることができる。

30 【0016】また、キノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層を、ホール注入電極上に設けることにより異常発光を防止することができる。これは、有機層中に蓄積された電子やホールを、ホール注入電極側から排出することができるためであると考えられる。すなわち、ホール注入輸送性化合物を有する層と、ホール注入電極との間に電子注入輸送性化合物を含有する層を設けることで、特別な回路により負電圧を印加することなくチャージされた電子、ホールを速やかに排出することができる。

40 【0017】このようなことからキノリノラト金属錯体を含有する層の厚さは15nm以下、好ましくは1～12nmであることが好ましい。またキノリノラト金属錯体の含有量は50wt%以上、通常50～100wt%である。このなかで、キノリノラト金属錯体のみを含有させるときの層の厚さは10nm以下、さらには3～7nmであることが好ましく、他の化合物と併用するとき、特にキノリノラト金属錯体の含有量が50～90wt%程度のときは5～12nmであることが好ましい。

【0018】また、キノリノラト金属錯体を含有する層50は、特に異常発光現象の抑制のために用いる場合、その

膜厚は5nm以下、より好ましくは2~4nmとすることが好ましい。チャージされた電子、ホールの放出のために5nm程度以下の膜厚を有すれば十分である。また、膜厚をこの程度に抑えることにより、ホール注入・輸送機能をさらに良好にすることができます。この場合のキノリノラト金属錯体の含有量は、好ましくは7.0~1.00wt%、より好ましくは7.0~8.0wt%である。

【0019】本発明に用いられるキノリノラト金属錯体としては、8-キノリノールないしその誘導体を配位子とするキノリノラト金属錯体、特にアルミニウム錯体が好ましい。このときの8-キノリノールの誘導体は、8-キノリノールにハログン原子やアルキル基等が置換したもの、ベンゼン環が縮合したものなどである。このようなキノリノラト金属錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等に開示されているものを挙げることができる。

【0020】具体的には、まず、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス(ベンゾ[*f*]-8-キノリノラト)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウム、5,7-ジクロロ-8-キノリノラタルミニウム、トリス(5,7-ジクロモ-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、ボリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリル)メタン]、等がある。

【0021】また、8-キノリノールないしその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-ケレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-ケレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-ケレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,4-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、

- ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,4,6-トリフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,6-トリメチルフェノラト)アルミニウム(I)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,5,6-テトラメチルフェノラト)アルミニウム(I)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(II)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(バラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト)(バラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(バラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)等がある。
- 【0022】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)等であっても

よい。

【0023】これらのなかでも、本発明では、特にトリス(8-キノリノラト)アルミニウムを用いることが好ましい。

【0024】キノリノラト金属錯体は1種のみ用いても2種以上を併用してもよい。

【0025】キノリノラト金属錯体を含有する層には、前にも述べたように、キノリノラト金属錯体のみを含有させてよいが、他の化合物を併用してもよく、併用が好ましいものとしては、ホール注入促進という観点等から、ホール注入輸送性化合物がある。ホール注入輸送性化合物としては特に制限ではなく、後述のいすれのものも用いることができる。

【0026】本発明に用いられるホール注入電極としては、有機EL素子を面発光させるためには、少なくとも一方の電極が透明ないし半透明である必要があり、後述のように電子注入電極の材料には制限があるので、好ましくは発光光の透過率が80%以上となるようにホール注入電極の材料および厚さを決定することが好ましく、ホール注入電極はこのような透明電極であることが好ましい。具体的には、例えば、ズストドープ酸化インジウム(ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム(IZO)、SnO₂、ドーパントをドープしたポリビロールなどをホール注入電極に用いることが好ましい。また、ホール注入電極の厚さは10～500nm程度とすることが好ましい。また、素子の信頼性を向上させるために駆動電圧が高いことが必要である。

【0027】好ましいものとしては、ITO、IZO等が挙げられ、これらは混合物であってもよい。ITO、IZOにおける酸化物組成は化学量論組成から多少偏倚したものであってもよく、ITOにおいてはIn₂O₃・SnO₂で示される組成、IZOにおいてはIn₂O₃・ZnO₂で示される組成をとることができる。また、ITOにおける酸化スズの割合、IZOにおける酸化亜鉛の割合は12～32モル%であることが好ましい。

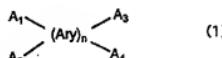
【0028】あるいはまた、ITOでは、通常In₂O₃

、とSnO₂とを化学量論組成で含有するが、酸素量は多少これから偏倚していてもよい。In₂O₃に対しSnO₂の混合比は、1～20wt%が好ましく、さらには5～12wt%が好ましい。In₂O₃に対しZnO₂の混合比は、12～32wt%が好ましい。

【0029】本発明においてキノリノラト金属錯体を含有する層を設けたホール注入電極上に設けられる層に含有させるホール注入輸送性化合物としては、下記式(1)で表されるテトラアリーレンジアミン誘導体(TPD誘導体)が好ましい。

【0030】

【化1】



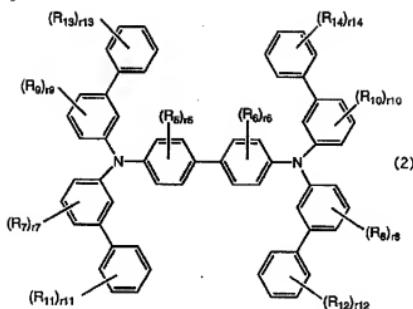
【0031】式(1)中、ArYはアリーレン基を表し、nは1～4の整数であり、A₁～A₄は各々同一でも異なるものであってもよく、アリール基を表す。ArYで表されるアリーレン基、A₁～A₄で表されるアリール基はさらにアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子のような置換基を有していてもよい。ArYとしてはフェニレン基、A₁～A₄としてはフェニル基が好ましい。

【0032】テトラアリーレンジアミン誘導体の具体例としては、特開昭63-295695号、特開平2-191694号、特開平3-792号、特開平5-234681号、特開平5-239455号、特開平5-29174号、特開平7-126225号、特開平7-126226号、特開平8-100172号、EP0650955A1(対応特願平7-43564号)等に記載の化合物が挙げられる。

【0033】なかでもテトラアリーレンジアミン誘導体としては下記式(2)～(5)で表される化合物が好ましい。

【0034】

【化2】

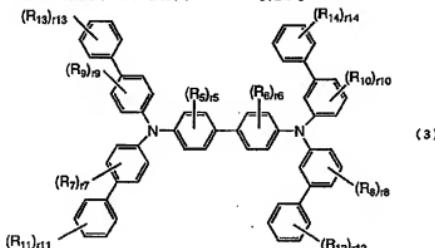


【0035】式(2)において、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。
 r_7 、 r_8 、 r_9 および r_{10} は、それぞれ0～4の整数である。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一*

*でも異なるものであってもよい。 r_{11} 、 r_{12} 、 r_{13} および r_{14} は、それぞれ0～5の整数である。 R_7 および R_8 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_5 および r_6 は、それぞれ0～4の整数である。

【0036】

【化3】



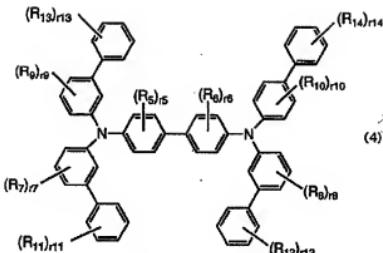
【0037】式(3)において、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。
 r_7 、 r_8 、 r_9 および r_{10} は、それぞれ0～4の整数である。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一

でも異なるものであってもよい。 r_{11} 、 r_{12} 、 r_{13} および r_{14} は、それぞれ0～5の整数である。 R_7 および R_8 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_5 および r_6 は、それぞれ0～4の整数である。

【0038】

【化4】

11



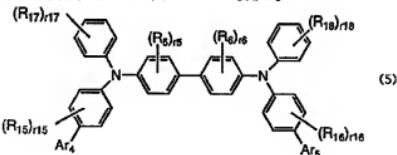
12

【0039】式(4)において、R₇、R₈、R₉およびR₁₃は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₇、r₈、r₉およびr₁₃は、それぞれ0～4の整数である。R₁₁、R₁₂およびR₁₄は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一＊

*でも異なるものであってもよい。r₁₁、r₁₂、r₁₃およびr₁₄はそれぞれ0～5の整数である。R_iおよびR_jは、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₅およびr₆は、それぞれ0～4の整数である。

【0040】

【化5】



【0041】式(5)において、A_r₁およびA_r₂は、それぞれジアリールアミノアリール基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。R₁₁およびR₁₂は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₁₅およびr₁₆は、それぞれ0～4の整数である。R₁₃およびR₁₄は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₁₇およびr₁₈は、それぞれ0～5的整数である。R₁およびR₂は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₅およびr₆は、それぞれ0～4の整数である。

【0042】式(2)～(4)について、さらに説明すると、式(2)～(4)の各々において、R₁₁～R₁₄は、それぞれアリール基、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。

【0043】R₁₁～R₁₄で表されるアリール基としては、単環もしくは多環のものであってよく、縮合環や環集合も含まれる。総炭素数は8～20のものが好ましく、置換基を有していてもよい。この場合の置換基とし

ては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0044】R₁₁～R₁₄で表されるアリール基の具体例としては、フェニル基、(o-, m-, p-)トリル基、ビレニル基、ベリレニル基、コロネニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニリル基、フェニルアントリル基、トリアルアントリル基等が挙げられ、特にフェニル基が好ましく、アリール基、特にフェニル基の結合位置は3位(Nの結合位置に対してメタ位)または4位(INの結合位置に対してパラ位)であることが好ましい。

【0045】R₁₁～R₁₄で表されるアルキル基としては、直鎖状でも分岐を有するものであってもよく、炭素数1～10のものが好ましく、置換基を有していてもよい。この場合の置換基としてはアリール基と同様のものが挙げられる。

【0046】R₁₁～R₁₄で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、(n-, i-)プロピル基、(n-, i-, s-, t-)ブチル基等が挙げられる。

【0047】R₁₁～R₁₄で表されるアルコキシ基としては、アルキル部分の炭素数1～6のものが好ましく、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、t-ブートキシ基等が挙げられる。アルコキシ基はさらに置換されていてもよく、置換基を有していてもよい。

50 い。

【0048】 $R_{11} \sim R_{14}$ で表されるアリールオキシ基としては、フェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-(t-ブチル)フェノキシ基等が挙げられる。

【0049】 $R_{11} \sim R_{14}$ で表されるアミノ基としては、無置換基を有するものであってもよいが、置換基を有するものが好ましく、具体的にはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジビフェニリルアミノ基、N-フェニル-N-トトリルアミノ基、N-フェニル-N-ナフチルアミノ基、N-フェニル-N-ビフェニリルアミノ基、N-フェニル-N-アントリルアミノ基、N-フェニル-N-ビレニルアミノ基、ジナフチルアミノ基、ジアントリルアミノ基、ジビレニルアミノ基等が挙げられる。

【0050】 $R_{11} \sim R_{14}$ で表されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

【0051】 $r_{11} \sim r_{14}$ はそれぞれ0~5の整数であり、 $r_{11} \sim r_{14}$ は、式(2)~(4)のいずれにおいても0であることが好ましい。

【0052】なお、 $r_{11} \sim r_{14}$ が各々2以上の整数であるとき、各 $R_{11} \sim R_{14}$ 同士は同一でも異なるものであってもよい。

【0053】式(2)~(4)において、 R_1 、 R_2 で表されるアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、ハロゲン原子としては $R_{11} \sim R_{14}$ のところで挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0054】 r_5 、 r_6 は、ともに0であることが好ましく、2つのアリールアミノ基を連結するビフェニレン基は無置換のものが好ましい。

【0055】式(2)~(4)において、 $R_3 \sim R_{10}$ はそれぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。これらの具体例としては $R_{11} \sim R_{14}$ のところで挙げたものと同様のものを挙げることができる。

【0056】 $r_7 \sim r_{10}$ はそれぞれ0~4の整数であり、 $r_7 \sim r_{10}$ は0であることが好ましい。

【0057】式(5)についてさらに説明すると、式(5)において、 A_{r_1} および A_{r_2} はそれぞれジアリールアミノアリール基を表し、これらはそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。ジアリールアミノアリール基としては、ジアリールアミノフェニル基が好まし

く、具体的にはジフェニルアミノフェニル基、ビス(ビフェニル)アミノフェニル基、ビフェニルフェニルアミノフェニル基、ジトリルアミノフェニル基、フェニルトリルアミノフェニル基、ナフチルフェニルアミノフェニル基、ジナフチルアミノフェニル基、フェニルビレニルアミノフェニル基等が挙げられる。

【0058】式(5)中の R_{11} および R_{12} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、 R_{11} と R_{12} はそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。これらの具体例としては式(2)~(4)の $R_{11} \sim R_{14}$ のところで挙げたものと同様のものを挙げができる。

【0059】 r_{15} 、 r_{16} は、0~4の整数であるが、 r_{15} 、 r_{16} は0であることが好ましい。

【0060】式(5)中の R_{11} 、 R_{12} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、 R_{11} と R_{12} はそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。これらの具体例としては $R_{11} \sim R_{14}$ のところで挙げたものと同様のものを挙げることができる。

【0061】 r_{17} 、 r_{18} は、0~5の整数であるが、 r_{17} 、 r_{18} は0であることが好ましい。

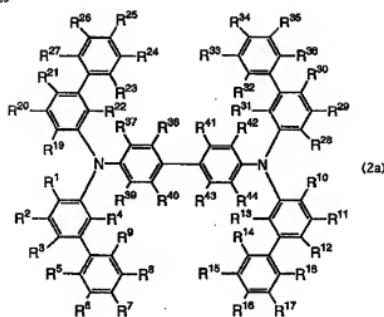
【0062】なお、式(5)において、 r_{15} 、 r_{16} が2以上の整数であるとき、 R_{11} 同士、 R_{12} 同士は各々同一でも異なるものであってもよく、 r_{17} 、 r_{18} が2以上の整数であるとき、 R_{11} 同士、 R_{12} 同士、 R_{13} 同士は各々同一でも異なるものであってもよい。

【0063】式(5)において、 R_1 、 R_2 、 r_5 および r_6 は式(2)~(4)のものと同義であり、 $r_5 = r_6 = 0$ であることが好ましい。

【0064】以下に、テトラアリーレンジアミン誘導体の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるされるものではない。なお、具体例は一般式(2a)~(5a)で示し、これらの式中の R^1 等の組合せで示している。この表示において、 $A_{r_1} \sim A_{r_2}$ を除いて、すべてHのときはHで示しており、置換基が存在するときは置換基のみを示すものとし、他のものはHであることを意味している。

【0065】

【化6】



【0066】

【化7】

No.	化合物	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^9$	$R^{10} \sim R^{14}$	$R^{14} \sim R^{16}$	$R^{18} \sim R^{22}$	$R^{22} \sim R^{27}$	$R^{28} \sim R^{31}$	$R^{32} \sim R^{36}$	$R^{37} \sim R^{44}$
2-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
2-2	H	$R^{4 \sim} CH_3$	H	$R^{1 \sim} = CH_2$	H	$R^{2 \sim} = CH_3$	H	$R^{3 \sim} = CH_3$	H	H
2-3	H	$R^{2 \sim} CH_3$	H	$R^{1 \sim} = CH_3$	H	$R^{2 \sim} = CH_3$	H	$R^{3 \sim} = CH_3$	H	H
2-4	H	$R^{2 \sim} + C_6H_5$	H	$R^{1 \sim} + C_6H_5$	H	$R^{2 \sim} = C_6H_5$	H	$R^{3 \sim} = C_6H_5$	H	H
2-5	H	$R^{2 \sim} - OH$	H	$R^{1 \sim} - OH$	H	$R^{2 \sim} = OH$	H	$R^{3 \sim} = OH$	H	H
2-6	H	$R^2 = Ph$	H	$R^{1 \sim} = Ph$	H	$R^{2 \sim} = Ph$	H	$R^{3 \sim} = Ph$	H	H
2-7	H	$R^1 = OCH_3$	H	$R^{1 \sim} = OCH_3$	H	$R^{2 \sim} = OCH_3$	H	$R^{3 \sim} = OCH_3$	H	H
2-8	H	$R^2 = OPn$	H	$R^{1 \sim} = OPn$	H	$R^{2 \sim} = OPn$	H	$R^{3 \sim} = OPn$	H	H
2-9	H	$R^2 = N(C_6H_5)_2$	H	$R^{1 \sim} = N(C_6H_5)_2$	H	$R^{2 \sim} = N(C_6H_5)_2$	H	$R^{3 \sim} = N(C_6H_5)_2$	H	H
2-10	H	$R^2 = N(Ph)_2$	H	$R^{1 \sim} = N(Ph)_2$	H	$R^{2 \sim} = N(Ph)_2$	H	$R^{3 \sim} = N(Ph)_2$	H	H
2-11	H	$R^2 = Cl$	H	$R^{1 \sim} = Cl$	H	$R^{2 \sim} = Cl$	H	$R^{3 \sim} = Cl$	H	H
2-12	$R^2 = CH_3$	H	$R^{1 \sim} = CH_3$	H	$R^{2 \sim} = CH_3$	H	$R^{3 \sim} = CH_3$	H	H	H

[0067]

40 [化8]

化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^6$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{16}$	$R^{15} \sim R^{22}$	$R^{23} \sim R^{27}$	$R^{28} \sim R^{31}$	$R^{32} \sim R^{34}$	$R^{35} \sim R^{44}$
2-13	$R^2=OCH_3$	H	$R^{11}=OCH_3$	H	$R^{29}=OCH_3$	H	$R^{39}=OCH_3$	H	H
2-14	$R^2=Ph$	H	$R^{11}=Ph$	H	$R^{29}=Ph$	H	$R^{39}=Ph$	H	H
2-15	$R^2=OPh$	H	$R^{11}=OPh$	H	$R^{29}=OPh$	H	$R^{39}=OPh$	H	H
2-16	$R^2=N(C_6H_5)_2$	H	$R^{11}+N(C_6H_5)_2$	H	$R^{29}+N(C_6H_5)_2$	H	$R^{39}+N(C_6H_5)_2$	H	H
2-17	$R^2=Cl$	H	$R^{11}=Cl$	H	$R^{29}=Cl$	H	$R^{39}=Cl$	H	H
2-18	H	H	H	H	H	H	$R^{37}=R^{38}=CH_3$	H	H
2-19	H	H	H	H	H	H	$R^{38}=R^{39}=CH_3$	H	H
2-20	H	H	H	H	H	H	$R^{38}=R^{39}=CH_3$	H	H
2-21	H	H	H	H	H	H	$R^{38}=R^{39}=Cl$	H	H
2-22	H	H	H	H	H	H	$R^{38}=R^{39}=Cl$	H	H
2-23	$R^2=Ph$	$R^2=Ph$	$R^{11}=Ph$	$R^{29}=Ph$	$R^{39}=Ph$	$R^{38}=Ph$	$R^{38}=Ph$	H	H
2-24	$R^2=N(Ph)_2$	H	$R^{11}=Ph$	H	$R^{29}=Ph$	H	$R^{39}=Ph$	H	H
2-25	H	$R^2=CH_3$	H	$R^{11}=CH_3$	H	$R^{29}=CH_3$	H	$R^{39}=CH_3$	H
2-26	H	$R^2=R^3=CH_3$	H	H	H	$R^{29}=R^{30}=CH_3$	H	H	H
2-27	H	$R^2=R^3=CH_3$	H	H	H	H	$R^{29}=R^{30}=CH_3$	H	H

[0068]

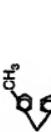
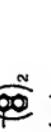
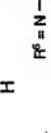
【化9】

化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^6$	$R^{10} \sim R^{14}$	$R^{14} \sim R^{18}$	$R^{19} \sim R^{21}$	$R^{22} \sim R^{27}$	$R^{28} \sim R^{31}$	$R^{32} \sim R^{36}$	$R^{37} \sim R^{44}$
2-28	H	$R^7=N(\text{Ph})_2$	H	$R^{16}=N(\text{Ph})_2$	H	H	H	H	H
2-29	H	$R^6=N(\text{Ph})_2$	H	$R^{17}=N\left(-\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{Ph} \end{array}\right)_2$	H	H	H	H	H
2-30	H	$R^7=N\left(-\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{Ph} \end{array}\right)_2$	H	$R^{16}=N\left(-\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{Ph} \end{array}\right)_2$	H	H	H	H	H
2-31	H	$R^8=N\left(-\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{Ph} \end{array}\right)_2$	H	$R^{17}=N\left(-\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{Ph} \end{array}\right)_2$	H	H	H	H	H
2-32	H	$R^7=N\left(-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)_2$	H	$R^{16}=N\left(-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)_2$	H	H	H	H	H
2-33	H	$R^6=\text{Ph}$	H	$R^{17}=\text{Ph}$	H	$R^{28}=\text{Ph}$	H	$R^{32}=\text{Ph}$	H
2-34	H	$R^7=N(\text{Ph})_2$	H	H	H	$R^{16}=N(\text{Ph})_2$	H	H	H
2-35	H	$R^6=N(\text{Ph})_2$	H	H	H	$R^{17}=N(\text{Ph})_2$	H	H	H

【化10】

〔0069〕

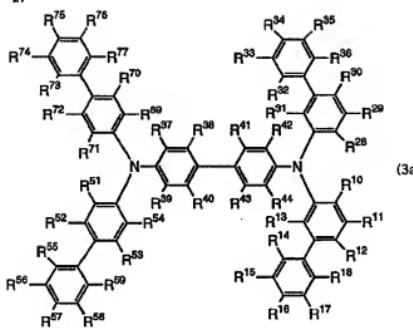
化合物No.	R ¹ -R ⁴	R ⁵ -R ⁸	R ¹⁰ -R ¹³	R ¹⁴ -R ¹⁶	R ¹⁶ =N(○-○)2	R ¹⁶ =N(○-○)2	R ¹⁹ -R ²²	R ²³ -R ²⁷	R ²⁸ -R ³¹	R ³² -R ³⁶	R ³⁷ -R ⁴⁴
2-3 6	H	R ⁷ =N(○-○)2	H	H	H	H	H	H	H	H	H
2-3 7	H	R ⁸ =N(○-○)2	H	H	R ¹⁷ =N(○-○)2	H	H	H	H	H	H
2-3 8	H	R ⁷ =N(○-CH ₃)	H	H	R ¹⁸ =N(○-CH ₃)	H	H	H	H	H	H
2-3 9	H	R ⁶ =N(○-CH ₃)	H	H	R ¹⁷ =N(○-CH ₃)	H	H	H	H	H	H
2-4 0	H	R ⁷ =N(○-○)	H	H	R ¹⁶ =N(○-○)	H	H	H	H	H	H
2-4 1	H	R ⁸ =N(○-○)	H	H	R ¹⁷ =N(○-○)	H	H	H	H	H	H
2-4 2	H	R ⁷ =N(○-○)	H	H	R ¹⁸ =N(○-○)	H	H	H	H	H	H
2-4 3	H	R ⁶ =N(○-○)	H	H	R ¹⁷ =N(○-○)	H	H	H	H	H	H

化合物No.	R ¹ -R ⁴	R ⁵ -R ⁹	R ¹⁰ -R ¹³	R ¹⁴ -R ¹⁶	R ¹⁹ -R ²²	R ²³ -R ²⁷	R ²⁸ -R ³¹	R ³² -R ³⁸	R ³⁷ -R ⁴⁴
2-4-4	H	R ¹ =N- 	H	R ¹⁶ =N- 	H	H	H	H	H
2-4-5	H	R ⁶ =N- 	H	R ¹⁷ =N- 	H	H	H	H	H
2-4-6	H	R ⁷ =N- 	(8) ₂	R ₁₈ =N- 	H	H	H	H	H
2-4-7	H	R ⁸ =N- 	(8) ₂	R ¹⁷ =N- 	H	H	H	H	H

【0071】

【化12】

27



28

【0072】

【化13】

No.	化合物	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^{10}$	$R^{11} \sim R^{12}$	$R^{13} \sim R^{15}$	$R^{16} \sim R^{17}$	$R^{18} \sim R^{19}$	$R^{20} \sim R^{21}$	$R^{22} \sim R^{23}$	$R^{24} \sim R^{25}$	$R^{26} \sim R^{27}$
3-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
3-2	H	$R^{16} \sim CH_3$	H	$R^{17} \sim CH_3$	H	$R^{18} \sim CH_3$	H	$R^{19} \sim CH_3$	H	$R^{20} \sim CH_3$	H
3-3	H	$R^{16} \sim CH_3$	H	$R^{18} \sim CH_3$	H	$R^{17} \sim CH_3$	H	$R^{19} \sim CH_3$	H	$R^{20} \sim CH_3$	H
3-4	H	$R^{16} \sim t\text{-C}_6H_5$	H	$R^{17} \sim t\text{-C}_6H_5$	H	$R^{18} \sim t\text{-C}_6H_5$	H	$R^{19} \sim t\text{-C}_6H_5$	H	$R^{20} \sim t\text{-C}_6H_5$	H
3-5	H	$R^{16} \sim OCH_3$	H	$R^{17} \sim OCH_3$	H	$R^{18} \sim OCH_3$	H	$R^{19} \sim OCH_3$	H	$R^{20} \sim OCH_3$	H
3-6	H	$R^{16} \sim OCH_3$	H	$R^{17} \sim OCH_3$	H	$R^{18} \sim OCH_3$	H	$R^{19} \sim OCH_3$	H	$R^{20} \sim OCH_3$	H
3-7	H	$R^{16} \sim OPh$	H	$R^{17} \sim OPh$	H	$R^{18} \sim OPh$	H	$R^{19} \sim OPh$	H	$R^{20} \sim OPh$	H
3-8	H	$R^{16} \sim N(C_6H_5)_2$	H	$R^{17} \sim N(C_6H_5)_2$	H	$R^{18} \sim N(C_6H_5)_2$	H	$R^{19} \sim N(C_6H_5)_2$	H	$R^{20} \sim N(C_6H_5)_2$	H
3-9	H	$R^{16} \sim N(C_6H_5)_2$	H	$R^{17} \sim N(C_6H_5)_2$	H	$R^{18} \sim N(C_6H_5)_2$	H	$R^{19} \sim N(C_6H_5)_2$	H	$R^{20} \sim N(C_6H_5)_2$	H
3-10	H	$R^{16} \sim Cl$	H	$R^{17} \sim Cl$	H	$R^{18} \sim Cl$	H	$R^{19} \sim Cl$	H	$R^{20} \sim Cl$	H
3-11	H	$R^{16} \sim Ph$	H	$R^{17} \sim Ph$	H	$R^{18} \sim Ph$	H	$R^{19} \sim Ph$	H	$R^{20} \sim Ph$	H
3-12	H	$R^{16} \sim CH_3$	H	$R^{17} \sim CH_3$	H	$R^{18} \sim CH_3$	H	$R^{19} \sim CH_3$	H	$R^{20} \sim CH_3$	H
3-13	H	$R^{16} \sim CH_3$	H	$R^{17} \sim CH_3$	H	$R^{18} \sim CH_3$	H	$R^{19} \sim CH_3$	H	$R^{20} \sim CH_3$	H
3-14	H	H	H	$R^{11} \sim CH_3$	H	H	H	H	H	$R^{20} \sim CH_3$	H
3-15	H	H	H	$R^{11} \sim OCH_3$	H	H	H	H	H	$R^{20} \sim OCH_3$	H

40 [114]

[0073]

化合物 No.	$R^{11} \sim R^{14}$	$R^{15} \sim R^{16}$	$R^{17} \sim R^{18}$	$R^{19} \sim R^{20}$	$R^{21} \sim R^{22}$	$R^{23} \sim R^{24}$	$R^{25} \sim R^{26}$	$R^{27} \sim R^{28}$
3-16	H	H	$R^{11} = Ph$	H	H	H	$R^{25} = Ph$	H
3-17	H	H	$R^{11} = oPh$	H	H	H	$R^{25} = oPh$	H
3-18	H	H	$R^{11} = N(C_6H_5)_2$	H	H	H	$R^{25} = N(C_6H_5)_2$	H
3-19	H	H	$R^{11} = Cl$	H	H	H	$R^{25} = Cl$	H
3-20	H	H	H	H	H	H	H	$R^{25} = K^{+} \sim R_3^+$
3-21	H	H	H	H	H	H	H	$R^{25} = K^{+} \sim CH_3$
3-22	H	H	H	H	H	H	H	$R^{25} = K^{+} \sim (CH_3)_2$
3-23	H	H	H	H	H	H	H	$R^{25} = K^{+} \sim Cl$
3-24	H	$R^{17} = N(Ph)_2$	H	H	$R^{17} = N(Ph)_2$	H	H	H
3-25	H	$R^{17} = N(Ph)_2$	H	H	$R^{17} = N(Ph)_2$	H	H	H
3-26	H	$R^{17} = N(O-O)_2$	H	H	$R^{17} = N(O-O)_2$	H	H	H
3-27	H	$R^{17} = N(O-O)_2$	H	H	$R^{17} = N(O-O)_2$	H	H	H
3-28	H	$R^{57} = N\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{O} \end{array}\right)_2$	H	H	$R^{75} = N\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{O} \end{array}\right)_2$	H	H	H
3-29	H	$R^{58} = N\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{O} \end{array}\right)_2$	H	H	$R^{75} = N\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{O} \end{array}\right)_2$	H	H	H

【0074】

【化15】

化合物 No.	$R^1 \sim R^{14}$	$R^{15} \sim R^{19}$	$R^{19} \sim R^{11}$	$R^{11} \sim R^{18}$	$R^{18} \sim R^{12}$	$R^{12} \sim R^{17}$	$R^{17} \sim R^{11}$	$R^{11} \sim R^{16}$	$R^{16} \sim R^{13}$	$R^{13} \sim R^{14}$
3-30	H	$R^{57} = N$ 	H	H	$R^{76} = N$ 	H	H	O 	CH_3	H
3-31	H	$R^{56} = N$ 	H	H	$R^{76} = N$ 	H	H	O 	H	
3-32	H	$R^{57} = N$ 	H	H	$R^{76} = N$ 	H	H	O 	H	
3-33	H	$R^{58} = N$ 	H	H	$R^{76} = N$ 	H	H	O 	H	
3-34	H	$R^{57} = N$ 	H	H	$R^{75} = N$ 	H	H	O 	H	
3-35	H	$R^{58} = N$ 	H	H	$R^{76} = N$ 	H	H	O 	H	
3-36	H	$R^{57} = N$ 	H	H	$R^{75} = N$ 	H	H	O 	H	
3-37	H	$R^{58} = N$ 	H	H	$R^{76} = N$ 	H	H	O 	H	

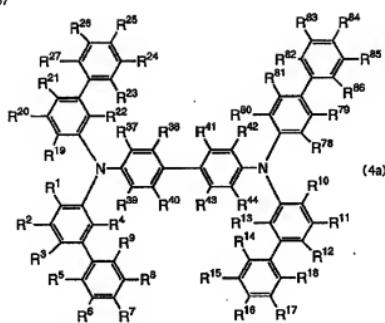
【0075】

【化16】

化合物 No.	$R^8 \sim R^{14}$	$R^{15} \sim R^{16}$	$R^{17} \sim R^{18}$	$R^{19} \sim R^{20}$	$R^{21} \sim R^{22}$	$R^{23} \sim R^{24}$	$R^{25} \sim R^{26}$	$R^{27} \sim R^{28}$	$R^{29} \sim R^{30}$	$R^{31} \sim R^{32}$	$R^{33} \sim R^{34}$
3-38	H	$R^{17}=CH_3$	H	H	H	$R^{16}=CH_3$	H	H	H	H	H
3-39	H	$R^{16}=CH_3$	H	H	H	$R^{14}=CH_3$	H	H	H	H	H
3-40	H	$R^{17}=CH_3$	H	H	H	$R^{16}=CH_3$	H	H	H	H	H
3-41	H	$R^{57}=N\left(-\bigcirclearrowleft\right)_2$	H	H	$R^{76}=N\left(-\bigcirclearrowleft\right)_2$	H	H	H	H	H	H
3-42	H	$R^{57}=N\left(-\bigcirclearrowleft\right)_2$	H	H	$R^{76}=N\left(-\bigcirclearrowleft\right)_2$	H	H	H	H	H	H
3-43	H	$R^{57}=N-\bigcirclearrowleft_{Ph}$	H	H	$R^{76}=N-\bigcirclearrowleft_{Ph}$	H	H	H	H	H	H
3-44	H	$R^{17}=N(CH_3)_2$	H	$R^{17}=Ph$	H	$R^{17}=N(CH_3)_2$	H	H	$R^{17}=Ph$	H	H
3-45	H	H	H	$R^{17}=Ph$	H	H	H	$R^{17}=Ph$	H	H	H

〔0076〕

〔化17〕



【0077】

【化18】

No.	化合物	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^8$	$R^{10} \sim R^{14}$	$R^{14} \sim R^{16}$	$R^{18} \sim R^{22}$	$R^{22} \sim R^{27}$	$R^{22} \sim R^{31}$	$R^{22} \sim R^{36}$	$R^{32} \sim R^{44}$
4-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
4-2	H	$R^8=CH_3$	H	$R^{17}=CH_3$	H	$R^{22}=CH_3$	H	$R^{22}=CH_3$	H	H
4-3	H	$R^8=CH_3$	H	$R^{18}=CH_3$	H	$R^{22}=CH_3$	H	$R^{22}=CH_3$	H	H
4-4	H	$R^8=t\text{-C}_6H_5$	H	$R^{17}=t\text{-C}_6H_5$	H	$R^{22}=t\text{-C}_6H_5$	H	$R^{22}=t\text{-C}_6H_5$	H	H
4-5	H	$R^8=CH_3$	H	$R^{17}=CH_3$	H	$R^{22}=CH_3$	H	$R^{22}=CH_3$	H	H
4-6	H	$R^8=\text{C}_6H_5$	H	$R^{17}=\text{C}_6H_5$	H	$R^{22}=\text{C}_6H_5$	H	$R^{22}=\text{C}_6H_5$	H	H
4-7	H	$R^8=t\text{-Ph}$	H	$R^{17}=t\text{-Ph}$	H	$R^{22}=t\text{-Ph}$	H	$R^{22}=t\text{-Ph}$	H	H
4-8	H	$R^8=N(C_6H_5)_2$	H	$R^{17}N(C_6H_5)_2$	H	$R^{22}N(C_6H_5)_2$	H	$R^{22}N(C_6H_5)_2$	H	H
4-9	H	$R^8=N(Ph)_2$	H	$R^{17}N(Ph)_2$	H	$R^{22}N(Ph)_2$	H	$R^{22}N(Ph)_2$	H	H
4-10	H	$R^8=Cl$	H	$R^{17}=Cl$	H	$R^{22}=Cl$	H	$R^{22}=Cl$	H	H
4-11	H	$R^8=Ph$	H	$R^{17}=Ph$	H	$R^{22}=Ph$	H	$R^{22}=Ph$	H	H

[0078]

【化19】

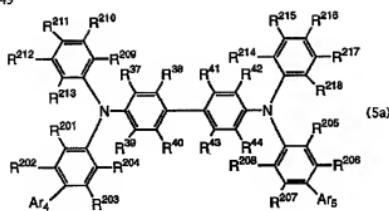
No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^6$	$R^7 \sim R^{10}$	$R^{11} \sim R^{14}$	$R^{15} \sim R^{18}$	$R^{19} \sim R^{22}$	$R^{23} \sim R^{27}$	$R^{28} \sim R^{31}$	$R^{32} \sim R^{34}$	$R^{35} \sim R^{36}$	$R^{37} \sim R^{38}$
4-12	$R^4=CH_3$	H	$R^{11}=CH_3$	H	$R^{16}=CH_3$	H	H	H	H	H	H
4-13	$R^2=OC_6H_5$	H	$R^{11}=OCH_3$	H	$R^{16}=OCH_3$	H	H	H	H	H	H
4-14	$R^3=Ph$	H	$R^{11}=Ph$	H	$R^{16}=Ph$	H	H	H	H	H	H
4-15	$R^2=OPh$	H	$R^{11}=OPh$	H	$R^{16}=OPh$	H	H	H	H	H	H
4-16	$R^2=\eta(C_6H_5)_2$	H	$R^{11}=\eta(C_6H_5)_2$	H	$R^{16}=\eta(C_6H_5)_2$	H	H	H	H	H	H
4-17	$R^2=Cl$	H	$R^{11}=Cl$	H	$R^{16}=Cl$	H	H	H	H	H	H
4-18	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{35}=R^{34}=CH_3$
4-19	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{35}=R^{34}=OCH_3$
4-20	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{35}=R^{34}=\eta(C_6H_5)_2$
4-21	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{35}=R^{34}=Cl$

化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^6 \sim R^9$	$R^{10} \sim R^{11}$	$R^{14} \sim R^{15}$	$R^{19} \sim R^{22}$	$R^{23} \sim R^{27}$	$R^{28} \sim R^{31}$	$R^{32} \sim R^{34}$	$R^{35} \sim R^{44}$
4-22	H	$R^{10}CH_3$	H	$R^{11}CH_3$	H	$R^{15}CH_3$	H	$R^{14}CH_3$	H
4-23	H	$R^{10}CH_3$	H	$R^{11}CH_3$	H	$R^{15}CH_3$	H	$R^{14}CH_3$	H
4-24	H	H	H	H	H	$R^{15}N(Ph)_2$	H	$R^{14}N(Ph)_2$	H
4-25	H	H	H	H	H	$R^{15}N(Ph)_2$	H	$R^{14}N(Ph)_2$	H
4-26	H	H	H	H	H	$R^{25} = N\left(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\right)_2$	H	$R^{34} = N\left(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\right)_2$	H
4-27	H	H	H	H	H	$R^{25} = N\left(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\right)_2$	H	$R^{33} = N\left(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\right)_2$	H
4-28	H	H	H	H	H	$R^{25} = N\left(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\right)_2$	H	$R^{34} = N\left(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\right)_2$	H
4-29	H	H	H	H	H	$R^{25} = N\left(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\right)_2$	H	$R^{33} = N\left(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\right)_2$	H

(24)

化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^9$	$R^{10} \sim R^{14}$	$R^{14} \sim R^{18}$	$R^{19} \sim R^{22}$	$R^{22} \sim R^{27}$	$R^{28} \sim R^{31}$	$R^{32} \sim R^{36}$	$R^{37} \sim R^{44}$
4-30	H	H	H	H	H	$R^{25} = N$ 	H	$R^{34} = N$ 	H
4-31	H	H	H	H	H	$R^{29} = N$ 	H	$R^{33} = N$ 	H
4-32	H	H	H	H	H	$R^{25} = N$ 	H	$R^{34} = N$ 	H
4-33	H	H	H	H	H	$R^{26} = N$ 	H	$R^{33} = N$ 	H
4-34	H	H	H	H	H	$R^{25} = N$	H	$R^{34} = N$	H
4-35	H	H	H	H	H	$R^{26} = N$	H	$R^{33} = N$	H
4-36	H	H	H	H	H	$R^{25} = N$	H	$R^{34} = N$	H
4-37	H	H	H	H	H	$R^{26} = N$	H	$R^{33} = N$	H

化合物 No.	R ¹ ~R ⁴	R ⁵ ~R ⁸	R ⁹ ~R ¹²	R ¹³ ~R ¹⁶	R ¹⁷ ~R ²²	R ²³ ~R ²⁷	R ²⁸ ~R ³¹	R ³² ~R ³⁶	R ³⁷ ~R ⁴⁴
4-38	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁸ =CH ₂	H
4-39	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁸ =CH ₃	H
4-40	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁸ =Ph	H
4-41	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁸ =N(Ph) ₂	H
4-42	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁸ =OPh	H
4-43	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁸ =OCls ₂	H
4-44	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁴ =N $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{O} \end{array}\right)_2$	H
4-45	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁴ =N $\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{O} \end{array}$	H
4-46	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁴ =N $\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{O} \end{array}$	H
4-47	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁸ =Ph	H
4-48	H	R ⁴ =Ph	H	R ¹⁹ =Ph	H	R ³⁸ =Ph	H	R ³⁸ =Ph	H
4-49	H	R ⁹ =N(Ph) ₂	H	R ¹⁹ =N(Ph) ₂	H	R ³⁸ =N(Ph) ₂	H	R ³⁸ =N(Ph) ₂	H
4-50	H	R ⁹ =Cl ₂	H	R ¹⁹ =Cl ₂	H	R ³⁸ =Cl ₂	H	R ³⁸ =Cl ₂	H
4-51	H	R ⁷ =Cl ₂	H	R ¹⁹ =Cl ₂	H	R ³⁸ =Cl ₂	H	R ³⁸ =Cl ₂	H
4-52	H	R ⁹ =N(Ph) ₂	H	R ¹⁹ =N(Ph) ₂	H	R ³⁸ =N(Ph) ₂	H	R ³⁸ =N(Ph) ₂	H



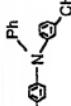
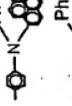
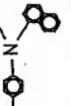
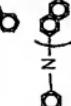
[0083]

【化24】

化合物 No.	A ₁ F ₄	R ₂₀₁ ~R ₂₀₄	R ₂₀₅ ~R ₂₀₈	R ₂₀₉ ~R ₂₁₁	R ₂₁₂ ~R ₂₁₃	R ₂₁₄ ~R ₂₁₅	R ₂₁₆ ~R ₂₁₇
5-1	- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Ph})_2$	- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Ph})_2$	H	H	H	H	H
5-2	- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\left(-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})_2\right)_2$	- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\left(-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})_2\right)_2$	H	H	H	H	H
5-3	- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\left(-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})_2\right)_2\text{Ph}$	- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\left(-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})_2\right)_2\text{Ph}$	H	H	H	H	H
5-4	- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\left(-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})_2\right)_2$	- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\left(-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})_2\right)_2$	H	H	H	H	H
5-5	- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\left(-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})_2\right)_2\text{Ph}$	- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\left(-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})_2\right)_2\text{Ph}$	H	H	H	H	H
5-6	- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\left(-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})_2\right)_2\text{CH}_3$	- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\left(-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})_2\right)_2\text{CH}_3$	H	H	H	H	H
5-7	- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\left(-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})_2\right)_2\text{CH}_3$	- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\left(-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})_2\right)_2\text{CH}_3$	H	H	H	H	H
5-8	- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\left(-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})_2\right)_2\text{CH}_3$	- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\left(-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})_2\right)_2\text{CH}_3$	H	H	H	H	H

【0084】

【化25】

化合物 No.	A ₁ R ⁴	A ₂ R ⁴	R ^{10a} ~R ^{10d}	R ^{20a} ~R ^{20e}	R ^{40a} ~R ^{41a}	R ^{21a} ~R ^{21c}	R ^{31a} ~R ^{31c}
5-9	- 	- 	H	H	H	H	H
5-10	- 	- 	H	H	H	H	H
5-11	- 	- 	H	H	H	H	H
5-12	- 	- 	H	H	H	H	H
5-13	- 	- 	H	H	H	H	H

【化26】

[0085]

化合物 No.	Ar ₄	Ar ₅	R ¹⁰¹ ~R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵ ~R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹ ~R ¹¹²	R ¹¹⁴ ~R ¹¹⁸	R ¹¹⁷ ~R ¹⁴
5-14			H	H	H	H	H
5-15			H	H	H	H	R ¹⁷ -R ¹² -CH ₃
5-16			H	H	H	H	R ¹⁷ -R ¹² -CH ₃
5-17			H	H	R ¹⁷ -Ph	R ¹⁷ -Ph	H
5-18			H	H	R ¹⁷ -Ph	R ¹⁷ -Ph	H
5-19			H	H	R ¹⁷ -Ph	R ¹⁷ -Ph	H

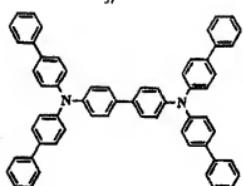
【0086】また、以下の化合物も好ましいものとして挙げられる。

【0087】

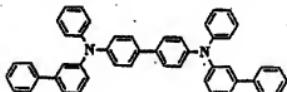
【化27】

* [0088]
【化28】

6-1



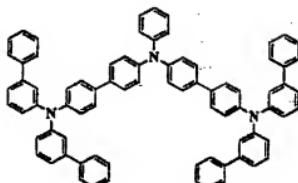
6-2



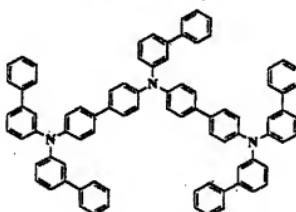
10

*

6-3



6-4



[0089] これらの化合物はEP06509551A（対応特願平7-43564号）等に記載の方法で合成することができる。

[0090] これらの化合物は、1000～2000程度の分子量をもち、融点は200～400℃程度、ガラス転移温度は130～200℃程度である。このため、通常の真空蒸着等により透明で室温以上でも安定なアモルファス状態を形成し、平滑で良好な膜として得られ、しかもそれが長期間に渡って維持される。また、バインダー樹脂を用いることなく、それ自体で薄膜化することができる。

[0091] これらのテトラアリーレンジアミン誘導体は1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

[0092] 本発明において、ホール注入電極上にキノリノラト金属錯体の層を介して設けられるテトラアリーレンジアミン誘導体を含有する層は、ホール注入および/または輸送性の層、あるいは電子注入輸送性化合物との混合層とした発光層であることが好ましい。

[0093] テトラアリーレンジアミン誘導体を含有する層がホール注入および/または輸送性の層（すなわちホール注入層、ホール輸送層、ホール注入輸送層）であるとき、この層上には発光層を設けることが好ましく、さらにこの上に電子注入および/または輸送性の層（すなわち電子輸送層、電子注入層、電子注入輸送層）を設けた構成とすればよい。また、発光層に電子注入性の螢光物質を用いることにより、電子注入および/または輸送性の層を兼ねた発光層としてもよく、このような構成は本発明において好ましいものである。このような電子注入および/または輸送性の層を兼ねた発光層に用いる螢光物質としてはキノリノラト金属錯体、なかでもアルミニウム錯体、特にトリス（8-キノリノラト）アルミニウムを用いることが好ましい。

[0094] また、テトラアリーレンジアミン誘導体を含有する層を混合層タイプの発光層とするときは、電子注入輸送性化合物としてキノリノラト金属錯体、なかでもアルミニウム錯体、特にトリス（8-キノリノラト）

アルミニウムを用いることが好ましい。この場合の混合比は、一般に、ホール注入輸送性化合物／電子注入輸送性化合物の重量比が、 $10/90 \sim 90/10$ 、さらには $20/80 \sim 80/20$ 、特に $30/70 \sim 70/30$ 程度となるようになることが好ましい。そしてこの混合層上には電子注入および／または輸送性の層を設けることが好ましく、このような層には電子注入輸送性化合物としてキノリノラト金属錯体、中でもアルミニウム錯体、特にトリス(8-キノリノラト)アルミニウムを用いることが好ましい。

【0095】上記構成において、電子注入輸送性化合物を含有する層上には、通常電子注入電極が設けられるが、電子注入電極には、仕事関数の小さい材料、好ましくは仕事関数が4 eV以下の金属、合金または金属間化合物から構成される。仕事関数が4 eVを超えると、電子の注入効率が低下し、ひいては発光効率も低下してくる。仕事関数が4 eV以下の電子注入電極の構成金属としては、例えば例えば、Li、Na、K等のアルカリ金属、Mg、Ca、Sr、Ba等のアルカリ土類金属、La、Ce等の希土類金属や、Al、In、Ag、Sn、Zn、Zr等が挙げられる。仕事関数が4 eV以下の膜の構成合金としては、例えばA g · Mg (A g : 1 ~ 20 at %)、A l · L i (L i : 0.5 ~ 12 at %)、I n · Mg (M g : 50 ~ 80 at %)、A l · C a (C a : 5 ~ 20 at %)等が挙げられる。これらは単独で、あるいは2種以上の組み合わせとして存在してもよく、これらを2種以上組み合わせた場合の混合比は任意である。

【0096】また、電子注入電極は結晶粒が細かいことが好ましく、特に、アモルファス状態であることが好ましい。電子注入電極の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすればよく、1 nm以上、好ましくは3 nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は $3 \sim 10000$ nm、より好ましくは $10 \sim 1000$ nm、特に $10 \sim 500$ nm程度とすればよい。

【0097】電子注入電極上、つまり有機層と対反側に補助電極層を設けてよい。この補助電極は、電子注入電極の膜抵抗が高い場合、あるいは最低限電子注入機能を有する程度の膜厚とした場合等にはこれを補うため、また、単純マトリクスの配線電極として用いた場合、電圧降下が少なく、輝度ムラが防止でき、さらに、TFT等を用いたアクティブラーティクスチップのディスプレイに応用した場合、高速化が可能である。

【0098】補助電極を配線電極として機能させる場合、好ましい比抵抗としては $500 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $50 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 特に $30 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、さらには $10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。その下限値としては特に制限されるものではないが、A 1の比抵抗である $3 \sim 4 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 程度が挙げられる。このような比抵抗を有する補助電極としては、A 1またはA 1および遷移金属の合金が好ましく挙げられる。

【0099】補助電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは 50 nm 以上、さらには 100 nm 以上が好ましい。

【0100】基板材料に特に制限はないが、基板側から発光光を取り出すためには、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料を用いる。また、基板には、カラーフィルター膜や蛍光物質を含む蛍光変換フィルター膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0101】カラーフィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機ELの発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0102】また、E L素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0103】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0104】蛍光変換フィルター膜は、E L発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出することで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0105】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、E L発光波長域に吸収が強いことが好ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物(サブフタロ等も含む)ナフタロイミド系化合物・縮合炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0106】バインダーは基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィー・印刷等で微細なバターニングが出来るようなものが好ましい。また、ITOの成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0107】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要の無い場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0108】以上においては、キノリノラト金属錯体を含有する層を有するホール注入電極と、電子注入電極との間に設けられる有機化合物層の構成として、ホール注入電極側からテトラアリーレンジアミン誘導体を含有するホール注入および／または輸送性の層を設け、さらにキノリノラト金属錯体を含有する発光層を設ける積層タイプ、およびテトラアリーレンジアミン誘導体とキノリ

ノラト金属錯体との混合層タイプの発光層を設けることについて主として説明してきたが、本発明はこれらに限定されるものではなく、ホール注入電極と、好ましくはテトラアリーレンジアミン誘導体のようなホール注入輸送性化合物を含有する層との間にキノリノラト金属錯体を含有する層を介在させた構成とするものであればその他の構成についてはいずれのものであってもよい。

【0109】このようなその他の構成における有機化合物層に含有させることができる前記以外の有機化合物、あるいは前記の好ましい構成の有機化合物層において併用できる有機化合物としては、以下のものを挙げることができる。

【0110】本発明において、発光層に用いることができる蛍光物質としては、例えば、特開昭63-28469号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素、クマリンないしその誘導体等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、1,2-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特開平8-12600号のフェニルアントラセン誘導体、特開平8-12969号のテトラアリールエテン誘導体等も挙げられる。

【0111】また、ホール注入性および/または輸送性の層用のホール注入輸送性化合物としては、特開昭63-29569号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報等に記載されている各種有機化合物、例えば式(I)のテトラアリーレンジアミン誘導体以外の芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ボリチオフェン等が挙げられる。

【0112】また、電子注入性および/または輸送性の層には、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ビリジン誘導体、ビリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。

【0113】本発明における発光層の厚さ、ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは特に限定されず、形成方法によっても異なるが、通常、5~100nm程度、より好ましくは5~500nm程度、特に10~300nm、さらには10~200nmとすることが好ましい。

【0114】ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度もしくは1/10~10倍程度とすればよい。電子もしくはホールの、各々の注入層と輸送層を分ける場合は、注入層は1mm以上、輸送層は1mm以上、特に20nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、より好ましくは100nm程度、輸送層で1000nm程度のマトリクス物質中に各化合物を分散させる構成として

nm程度、より好ましくは500nm程度である。このような膜厚については注入輸送層を2層設けるときも同じである。

【0115】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚みから、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましく、具体的には1~85nmとすることが好ましく、さらには5~80nm、特に5~50nmとすることが好ましい。

【0116】本発明において、電子注入電極およびホール注入電極は、蒸着法やスパッタ法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0117】電子注入電極、ホール注入電極は蒸着法等によつても形成できるが、好ましくはスパッタ法、さらにはDCスパッタ法、特にパルススパッタ法により形成することが好ましい。DCスパッタ装置の電力としては、好ましくは0.1~10W/cm²、特に0.5~7W/cm²の範囲が好ましい。成膜レートとしては、好ましくは0.1~100nm/min、特に1~30nm/minが好ましい。

【0118】スパッタガスとしては特に限定するものではなく、Ar、He、Ne、Kr、Xe等の不活性ガス、あるいはこれらとの混合ガスを用いればよい。このようなスパッタガスのスパッタ時における圧力としては、通常0.1~20Pa程度でよい。

【0119】ホール注入電極上にキノリノラト金属錯体を含有する層、ホール注入および/または輸送性の層、発光層および電子注入および/または輸送性の層の形成には、均質な薄膜が形成できることから真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.1μm以下(通常、下限値は0.001μm程度である。)の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.1μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくななり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0120】真空蒸着の条件は特に限定されないが、10⁻³Pa(10⁻³Torr)以下、より好ましくは10⁻⁴Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.1~1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成されば、各層の界面に不純物が吸着することを防ぐため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くすることができる。

【0121】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましいが、予め混合してから蒸着してもよい。またこの他、溶液塗布法(スピンドルコート、ディップ、キャスト等)、ラングミュア・プロジェクト(LB)法などを用いることもできる。溶液塗布法では、ポリマー等のマトリクス物質中に各化合物を分散させる構成として

もよい。

【0122】これに関連して、本発明における混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧（蒸発温度）が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボート内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。

【0123】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはバルス駆動することもできる。印加電圧は、通常、2~20V程度とされる。

【0124】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【実施例1】厚さ100nmのITO透明電極（ホール注入電極）を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノールから引き上げて乾燥し、UVオゾン洗浄後、蒸着装置の基板ホルダーに固定して、 1×10^{-6} torrまで減圧した。なお、ITOはIn_xO_y (90モル%) - SnO₂ (10モル%) の組成を有するものである。

【0125】次いで、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq3）を蒸着速度0.2nm/secで5nmの厚さに蒸着した。

【0126】さらに、N,N,N',N'-テトラキス（-m-ビフェニル）-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン（例示化合物No.2-1）を蒸着速度2nm/secで80nmの厚さに蒸着し、ホール注入輸送層とした。

【0127】次いで、トリス（8-キノリノラト）アルミニウムを蒸着速度1nm/secで30nmの厚さに蒸着*

*し、発光層（電子注入輸送層を兼ねる）とした。

【0128】さらに、減圧状態を保ったまま、MgAg（重量比10:1）を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに蒸着し、有機EL素子を得た。これをサンプルNo.1とする。

【0129】サンプルNo.1において、ホール注入電極上にトリス（8-キノリノラト）アルミニウムの層を形成しないものとするほかは同様にしてサンプルNo.2を得た。

【0130】また、ホール注入電極上に形成するトリス（8-キノリノラト）アルミニウムの層の厚さを20nmとするほかは同様にしてサンプルNo.3を得た。

【0131】さらには、ホール注入電極上にトリス（8-キノリノラト）アルミニウムのかわりに4,4',4"-トリス（-N-（-3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（MTDATA）の層を40nm厚に形成するほかは同様にしてサンプルNo.4を得た。

【0132】また、サンプルNo.1において、ホール注入電極上にトリス（8-キノリノラト）アルミニウムと4,4',4"-トリス（-N-（-3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（MTDATA）とを60:40の重量比となるように共蒸着して10nmの厚さの層を形成するほかは同様にしてサンプルNo.5を得た。

【0133】これらのサンプルNo.1~No.5に対し、7.5V·10mA/cm²の条件で電圧を印加して電流を流し、60°C、N₂雰囲気中にて、初期輝度300cd/m²での輝度の半減期を求めた。結果を表1に示す。

【0134】

【表1】

表 1

サンプル No.	陽極上 の層 化合物	厚 さ (nm)	寿 命 (時間)
1	Alq3	5	2000
2	-	-	500
3	Alq3	20	（発光せず）
4	MTDATA	40	350
5	Alq3(60)+MTDATA(40)	10	1500

【0135】表1から明らかなように、厚さ15nm以下のトリス（8-キノリノラト）アルミニウムを含有する層をホール注入電極上に設けることによって耐熱性が向上し、発光寿命が延びる。

【0136】【実施例2】実施例1のサンプルNo.1~No.5の各々において、N,N,N',N'-テトラキス（-m-ビフェニル）-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンとトリス（8-キノリノラト）アルミニウムとを50:50の重量比となるように共蒸着し、50nm厚の混合層タイプの発光層とし、さらにこの上にトリス（8-

4,4'-ジアミンのホール注入輸送層とトリス（8-キノリノラト）アルミニウムの発光層との積層構成とするかわりに、N,N,N',N'-テトラキス（-m-ビフェニル）-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンとトリス（8-キノリノラト）アルミニウムとを50:50の重量比となるように共蒸着し、50nm厚の混合層タイプの発光層とし、さらにこの上にトリス（8-

キノリノラト)アルミニウムの電子注入輸送層を30nm厚に蒸着により形成し、この上に電子注入電極を形成するほかは同様にして有機EL素子のサンプルを得た。これらを実施例1のサンプルNo. 1～No. 5に応じサ

ンプルNo. 21～No. 25とする。

* [0137]これらのサンプルNo. 21～No. 25に対し、実施例1と同様にして特性を調べた。結果を表2に示す。

[0138]

[表2]

表 2

サンプル No.	陽極上 化合物	層 厚さ (nm)	寿命 (時間)
21	Alq3	5	3000
22	-	-	850
23	Alq3	20	(発光せず)
24	MTDATA	40	800
25	Alq3(60)+MTDATA(40)	10	2500

[0139]表2から明らかなように、厚さ15nm以下のトリス(8-キノリノラト)アルミニウムを含有する層をホール注入電極上に設けることによって耐熱性が向上し、発光寿命が延びる。

[0140]【実施例3】実施例1のサンプルNo. 1、5において、ホール注入輸送層に、N, N', N' - テトラキス(-m-ビフェニル)-1, 1' - ビフェニル-4, 4' - ジアミンを用いるかわりに、例示化合物No. 5-2、5-3、5-10、5-12、6-1、6-2、6-3をそれぞれ用いるほかは同様にして有機EL素子のサンプルNo. 31～44を得た。これらのサンプルについて実施例1と同様にして特性を調べたところ、その構成に応じ、実施例1のサンプルNo. 1、5と同等の良好な結果を示した。

[0141]【実施例4】実施例2のサンプルNo. 21、No. 25において、混合層タイプの発光層にN, N, N', N' - テトラキス(-m-ビフェニル)-1, 1' - ビフェニル-4, 4' - ジアミンを用いるかわりに、例示化合物No. 5-2、5-3、5-10、5-12、6-1、6-2、6-3をそれぞれ用いるほかは同様にして有機EL素子のサンプルNo. 51～64を得た。これらのサンプルについて実施例1と同様にして特性を調べたところ、その構成に応じ、実施例2のサンプルNo. 21と同等の良好な結果を示した。

[0142]【実施例5】実施例1～4の本発明のサンプルにおいて、透明電極にITOを用いるかわりにIZOを用いたところ、実施例1～4の本発明のサンプルと

同等の良好な結果が得られた。

[0143]なお、IZOは、In₂O₃ (95モル%) - SnO₂ (5モル%)の組成を有するものである。

[0144]【実施例6】実施例1のサンプルNo. 1において、ITO透明電極を所定のパターンに形成し、実施例1のサンプルNo. 1と同様にして発光層等の有機層を形成した。次いで実施例1の電子注入電極を所定のパターンに形成し、その上にガラス封止板を設けて1画素300×300μmで、256×64ドットの有機ELディスプレイを作製した。

[0145]得られた有機ELディスプレイを実施例1と同様な発光条件となるようにマトリクス駆動し、各画素の状態を目視により観察した。このとき用いた駆動回路は、駆動時にはホール注入電極を駆動電源側に接続し、非駆動時にはホール注入電極を接地側に接続する(接地電位となる)ものであった。

[0146]その結果、1/64デューティ駆動で、通常1000時間駆動したが、その間異常発光は確認できなかった。

[0147]

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性に優れたキノリノラト金属錯体を用いているので、ホール注入電極とホール注入輸送性化合物を含有する層との密着性が向上するとともに耐熱性が良化し、発光寿命が長くなる。

[0148]また、駆動後の電荷(電子)のチャージ現象を防止し、異常発光を防止することができる。